# Schlussbericht

## zum Vorhaben

Thema:

**Verbundvorhaben: Entwicklung eines neuen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Zellstofferzeugung aus Weizenstroh für die Herstellung von cellulosischen Regeneratfasern**

Akronym:

**CRF-Straw**

Zuwendungsempfänger:

**Teilvorhaben 1: J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG (JRS)**

**Teilvorhaben 2: Universität Hamburg, Institut für Holzwissenschaften (IHW)**

Förderkennzeichen:

**Teilvorhaben 1: 2221NR061A**

**Teilvorhaben 2: 2221NR061B**

Laufzeit:

**01.09.2022 bis 31.12.2025**

Monat der Erstellung:

**01/2026**

Datum der Veröffentlichung:

**16.04.2026**

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachhaltige Erneuerbare Ressourcen unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorenschaft.

# Inhaltsverzeichnis

**I. Kurzbericht ..... 1**
1. Aufgabenstellung ..... 1
2. Planung und Ablauf des Vorhabens ..... 1
3. Resümee der wesentlichen Ergebnisse ..... 2
a) Arbeitspakete und Meilensteine ..... 2
b) Zusammenfassung ..... 4
**II. Ausführliche Darstellung der Ergebnisse ..... 4**
1. Erzielte Ergebnisse ..... 4
Arbeitspaket 1: Modifizierung der Parameter bei der Zellstofferzeugung ..... 4
Arbeitspaket 2: Modifizierung der Parameter bei der Vorbehandlung ..... 9
a) Vorhydrolyse-Sodaprozess (2-stufig) ..... 9
b) Wäsche-Vorhydrolyse-Sodaprozess (3-stufig) ..... 15
c) Vorfraktionierung des Weizenstrohs als alternative Vorbehandlung (3-stufig) ..... 19
Arbeitspaket 3: Modifizierung der Parameter bei der Zellstoffbleiche ..... 21
a) Bleiche der einstufigen Sodazellstoffe ..... 21
c) Bleiche der dreistufigen Sodazellstoffe ..... 32
Arbeitspaket 4: Nachkochung der Ergebnisse ..... 40
Arbeitspaket 5: Analyse der Zellstoffe ..... 44
Arbeitspaket 6: Anwendungstechnische Untersuchungen ..... 45
Referenzen: ..... 53
2. Verwertung ..... 54
a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen ..... 54
b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende ..... 54
c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende ..... 55
d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ..... 55
3. Erkenntnisse von Dritten ..... 56
4. Veröffentlichungen ..... 56
**ANHANG ..... 57**

# I. Kurzbericht

## 1. Aufgabenstellung

Das Ziel dieses Projektes war es, einen Chemiezellstoff aus Weizenstroh zu gewinnen, der für die Herstellung von Lyocellfasern geeignet ist. Sollte dies gelingen, würde man einen wichtigen Beitrag leisten, den aktuellen und zukünftigen Bedarf an cellulosischen Regeneratfasern zu decken und die „Celluloselücke“ damit zu schließen. Durch den Einsatz neuer Rohstoffe zur Gewinnung von CRF für die Herstellung von Textilfasern könnten andere Rohstoffe, insbesondere Holz und Baumwolle, vielleicht sogar substituiert werden – wichtige Waldressourcen könnten geschont, die aus ökologischer Sicht fragliche Baumwollproduktion und die Herstellung von synthetischen Fasern aus erdölbasierten Kunststoffen verringert werden. Zusammenfassend ergaben sich im Projekt folgende Aufgabenstellungen:

- Entwicklung eines Aufschlussverfahrens von Weizenstroh und einer Bleichsequenz zur Herstellung von Chemiezellstoff
- Analyse der erzeugten Zellstoffe bezüglich Eignungsfähigkeit für die Herstellung von Lyocellfasern
- Anwendungstechnische Untersuchungen bzw. Erzeugung von Lyocellfasern aus den erzeugten Weizenstrohchemiezellstoffen

## 2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war in 8 Arbeitspakete unterteilt, die größtenteils parallel von den Projektpartnern bearbeitet wurden:

- Arbeitspaket 1: Modifizierung der Parameter bei der Zellstofferzeugung
  In diesem Arbeitspaket wurde am IHW der einstufige Sodaaufschluss von Weizenstroh verschiedener Erntejahre unter Variation der Aufschlussparameter und in enger Abstimmung mit dem Produktionswerk Dunacell umfangreich untersucht.
- Arbeitspaket 2: Modifizierung der Parameter bei der Vorbehandlung
  In diesem Arbeitspaket wurde am IHW die Vorhydrolyse von Weizenstroh verschiedener Erntejahre unter Variation der Hydrolyseparameter umfangreich untersucht. Zudem wurde ein Waschprozess vor der Vorhydrolyse entwickelt. Alternativ wurde eine mechanische Vorfraktionierung des Weizenstrohs untersucht.
- Arbeitspaket 3: Modifizierung der Parameter bei der Zellstoffbleiche
  Zellstoffe aus den Arbeitspaketen 1 und 2 wurden am IHW einer mehrstufigen TCF-Bleiche unterzogen. Die einzelnen Bleichstufen wurden jeweils umfangreich untersucht und optimiert.
- Arbeitspaket 4: Nachkochung der Ergebnisse bei JRS
  Beim Projektpartner JRS wurden die wichtigsten Versuche zu Aufschluss und Bleiche (Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1–3) nachgestellt. Die Bemusterung für die anwendungstechnischen Untersuchungen wurde aus Zeitgründen mit einer Probe vom Projektpartner IHW durchgeführt.
- Arbeitspaket 5: Analyse der Zellstoffe
  Sämtliche Zellstoffe und anderweitige Proben aus den Arbeitspaketen 1–4 wurden am IHW umfangreich analysiert hinsichtlich ihrer Eignung für die Erzeugung von Lyocellfasern.
- Arbeitspaket 6: Anwendungstechnische Untersuchungen
  In Arbeitspaket 4 wurde am IHW ein Zellstoffmuster erzeugt, das im Unterauftrag beim Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoffforschung (TITK) analysiert und für Spinnversuche verwendet wurden.
- Arbeitspaket 7: Versuchsproduktion
  Die Versuchsproduktion bzw. das Upscaling im Produktionswerk Dunacell in Ungarn sollte erfolgen, wenn eine positive Bewertung der Ergebnisse der Spinnversuche aus Arbeitspaket 7 vorliegt. Dies setzt auch eine technologische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit der Vorgaben zu Aufschluss, ggfs. Vorbehandlung und Bleiche aus den Arbeitspaketen 1–3 voraus.
- Arbeitspaket 8: Anwendungstechnische Untersuchungen und Reporting
  Mit dem Zellstoff aus der Versuchsproduktion sollten erneut am TITK anwendungstechnische Untersuchungen durchgeführt werden. Sämtliche Zwischenberichte und der Abschlussbericht wurden in enger Zusammenarbeit der Projektpartner erstellt.

## 3. Resümee der wesentlichen Ergebnisse

### a) Arbeitspakete und Meilensteine

| **Arbeitspakete (AP)**<br>**(lt. Planung im Antrag)** | **Bearbeitungszeitraum**<br>**(lt. Balkenplan im Antrag)** | **Zielerreichung** |
|---|---|---|
| AP 1<br>Modifizierung der Parameter bei der Zellstofferzeugung | 09/2022 bis 08/2023 | Sodazellstoffe wurden bei verschiedenen Kochtemperaturen, Laugenzugaben, und Kochdauern erzeugt. Außerdem wurden Zellstoffe aus Weizenstroh verschiedener Erntejahre untersucht.<br>Diese Untersuchungen wurden durch Abschlussarbeiten (Master) unterstützt. |
| AP 2<br>Modifizierung der Parameter bei der Vorbehandlung | 01/2023 bis 10/2023 | Das Stroh wurde jeweils mit Wasser und Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen vorbehandelt (Vorhydrolyse). Zudem wurde ein Waschprozess vor der Vorbehandlung entwickelt, damit Hemicellulosen bei der Vorhydrolyse gezielter abgebaut werden.<br>Aus AP 1 und 2 wurden zwei Verfahrensvarianten für den Aufschluss von Weizenstroh entwickelt:<br>1) 1-stufiger Sodaaufschluss<br>2) 3-stufiger Aufschlussprozess, bestehend aus Wäsche, Vorhydrolyse und Sodaaufschluss |
| AP 3<br>Modifizierung der Parameter bei der Zellstoffbleiche | 03/2023 bis 04/2024 | Die gebleichten Zellstoffe wurden nach einer mehrstufigen TCF-Sequenz erzeugt, dabei wurden verschiedene Chemikaliendosierungen, Verweildauern und Temperaturen intensiv untersucht und angepasst. Es wurden zusätzliche Behandlungsstufen, in Form einer Alkaliextraktion und sauren Wäsche, entwickelt und in den Bleichprozess integriert.<br>Für die Verfahrensvariante 1 wurde folgende Bleichsequenz entwickelt:<br>O–CE–$P_A$–P–A<br>Für die Verfahrensvariante 2 wurde folgende Bleichsequenz entwickelt:<br>$P_1$–$P_2$–A |
| AP 4<br>Nachkochung der Ergebnisse (JRS) | 11/2023 bis 04/2024 | Beim Projektpartner JRS wurden die wichtigsten Versuche zu Aufschluss und Bleiche (Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1–3) nachgestellt. Die Bemusterung erfolgte mit einer Probe vom Projektpartner IHW (1 kg atro gebleichter Soda-Weizenstrohchemiezellstoff, hergestellt nach Verfahrensvariante 1). |
| AP 5<br>Analyse der Zellstoffe | 01/2023 bis 08/2024 | Die aus den AP 1, 2, 3 erzeugten Zellstoffe wurden durch zahlreiche Analysen charakterisiert. Nach der Bewertung der Analysenergebnisse wurden Parameter in AP 1, 2, 3 optimiert. |
| AP 6<br>Anwendungstechnische Untersuchungen | 05/2024 bis 08/2024 | Am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoffforschung (TITK) wurden im Unterauftrag Laborspinnversuche durchgeführt. Hierfür wurde eine Zellstoffprobe verwendet, die am Institut für Holzwissenschaften erzeugt wurde (aus AP 1 und AP 3). Die Spinnlösung wurde charakterisiert und die Verarbeitbarkeit zu Stapelfasern geprüft. Bei der qualitativen Untersuchung der hergestellten Fasern wurden mechanische Kennwerte erfasst, wie die Reißkraft, die Dehnung und die Schlingenfestigkeit. Die prinzipielle Möglichkeit, die gelieferte Weizenstroh-Zellstoffprobe in NMMO zu lösen und die anschließende Trocken-Nass-Verformung zu Stapelfasern vorzunehmen, konnte zunächst durch Untersuchungen im kleinen Labormaßstab aufgezeigt werden. Allerdings besteht für weitere Untersuchungen und vor allem für eine mögliche Maßstabsvergrößerung die Notwendigkeit einer weiteren Aufreinigung des Zellstoffes, insbesondere zur Verringerung des hohen Eisengehaltes. |

| Arbeitspakete (AP)<br>(lt. Planung im Antrag) | Bearbeitungszeitraum<br>(lt. Balkenplan im Antrag) | Zielerreichung |
|---|---|---|
| | | Die textilphysikalischen Eigenschaften der hergestellten Fasern zeigten bereits ein gutes Niveau und sollten eine textile Verarbeitbarkeit gewährleisten. |
| AP 7<br>Versuchsproduktion | 09/2024 bis 12/2024 | Trotz der generell als positiv zu bewertenden Ergebnisse der Spinnversuche aus AP 6, sah der Projektpartner JRS nicht die Möglichkeit die benötigten Investitionen für Upscaling-Versuche innerhalb des zeitlichen Projektrahmens umzusetzen. Die benötigten Investitionen und Verfahrensänderungen auf der Anlage sind technisch nur langfristig umsetzbar.. Der Meilenstein M2 wurde somit nicht vollständig erreicht bzw. erfüllt und deshalb auf eine Versuchsproduktion verzichtet. |
| AP 8<br>Anwendungstechnische Untersuchungen und Reporting | 09/2024 bis 02/2025 | Da der Betriebsversuch in AP 7 nicht erfolgt ist, liegen keine Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket vor. Sämtliche Zwischenberichte und der Abschlussbericht wurden in enger Zusammenarbeit der Projektpartner erstellt. |

| Meilensteine (M)<br>(lt. Planung im Antrag) | Fälligkeit<br>(lt. Balkenplan im Antrag) | Zielerreichung |
|---|---|---|
| M 1<br>Aufschluss und Bleiche (einschl./ohne Vorbehandlung) wurden dahingehend modifiziert und optimiert, dass sowohl im Labor- als auch im Industriemaßstab ein Chemiezellstoff aus Weizenstroh hergestellt werden konnte, der den Anforderungen für die Erzeugung von CRF-Fasern (Reinheit, Reaktivität) gerecht wird. | 04/2024 | Aufschluss und Vorbehandlung des Strohs wurden umfangreich untersucht. Die Vorbehandlung des Strohs musste um eine zusätzliche Waschstufe erweitert werden. Dadurch erhöhte sich der der Versuchsumfang enorm. Auch weil die Wechselwirkung der Stufen (Wäsche-Vorhydrolyse-Aufschluss) ergründet werden musste. Der Beginn der Bleichuntersuchungen (AP 3) verzögerte sich deshalb um 6 Monate. Die Bleiche der Zellstoffe aus beiden Verfahrensvarianten wurde umfangreich untersucht und optimiert. Für die Verfahrensvariante 1 musste eine Alkaliextraktion in die Bleiche integriert werden. Für die Verfahrensvariante 2 musste die Bleiche neu konzipiert werden, weil die Zellstoffe durch den 3-stufigen Aufschluss schon weit delignifiziert und in der Viskosität reduziert waren. Es wurden Zellstoffe aus beiden Verfahrensvarianten hergestellt, die den Anforderungen für die Erzeugung von CRF-Fasern gerecht werden. |
| M 2<br>Aus dem Weizenstrohchemiezellstoff konnten erfolgreich CRF-Fasern hergestellt werden.<br>Die Möglichkeit zur technologischen Umsetzung bzw. zum Upscaling ist gegeben. | 08/2024 | Die prinzipielle Möglichkeit, die gelieferte Weizenstroh-Zellstoffprobe in NMMO zu lösen und die anschließende Trocken-Nass-Verformung zu Stapelfasern vorzunehmen, konnte zunächst durch Untersuchungen im kleinen Labormaßstab aufgezeigt werden. Allerdings besteht für weitere Untersuchungen und vor allem für eine mögliche Maßstabsvergrößerung die Notwendigkeit einer weiteren Aufreinigung des Zellstoffes, insbesondere zur Verringerung des hohen Eisengehaltes. Die textilphysikalischen Eigenschaften der hergestellten Fasern zeigten bereits ein gutes Niveau und sollten eine textile Verarbeitbarkeit gewährleisten.<br>Die Möglichkeit zur technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit der Zellstoffherstellung im Werk Dunacell nach den Vorgaben aus AP 1–3 wurde mit dem Projektpartner diskutiert. Für die Verfahrensvariante 1 müssten für die Implementierung der CE-Stufe umfangreiche Änderungen im Prozess vorgenommen werden, die weiterer Untersuchungen bedürfen. Im Fokus steht hierbei die Rückführung und der Wiedereinsatz des CE-Filtrats im Aufschluss. Für die Verfahrensvariante 2 müsste in neue Anlagenaggregate investiert werden, um die Waschstufe und die anschließende Vorhydrolyse abbilden zu können.<br>Der Projektpartner JRS bewertet die Möglichkeit zur technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit bzw. zum Upscaling nach den Laborversuchen aufgrund benötigter Investitionen innerhalb des Projektrahmens als nicht gegeben. Auf eine Versuchsproduktion wurde daher |

| Meilensteine (M) (lt. Planung im Antrag) | Fälligkeit (lt. Balkenplan im Antrag) | Zielerreichung |
|---|---|---|
| | | im Projektzeitraum verzichtet und das Projekt an dieser Stelle beendet. Grundsätzlich wurde das Upscaling jedoch unter Voraussetzung weiterer Investitionen als technisch möglich bewertet. |

### b) Zusammenfassung

In diesem Forschungsprojekt wurden Aufschluss- und Bleichverfahren entwickelt, dies es zunächst im Labor möglich machen, aus Weizenstroh einen Chemiezellstoff herzustellen, der den Anforderungen für die Erzeugung von CRF- bzw. Lyocellfasern (Reinheit, Reaktivität) gerecht wird. Hierfür fanden umfangreiche Untersuchungen beim Projektpartner IHW statt. Aufschluss und Bleiche wurden so modifiziert, dass eine industrielle Umsetzung im Produktionswerk Dunacell des Projektpartners technologisch machbar sein soll.

Aus den im Labor entwickelten Verfahren wurde eine Variante ausgewählt und ein Zellstoffmuster für anwendungstechnische Untersuchungen hergestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden Laborspinnversuche durchgeführt, wo die Spinnlösung charakterisiert, die Verarbeitbarkeit zu Stapelfasern geprüft und mechanische Kennwerte der hergestellten Fasern erfasst wurden. Die Bewertung der Ergebnisse fiel überwiegend positiv aus.

Trotz der generell als positiv zu bewertenden Ergebnisse der Spinnversuche, sah der Projektpartner JRS nach den Laborversuchen große Schwierigkeiten in der technologischen Umsetzbarkeit innerhalb der Projektlaufzeit. Die benötigten Investitionen für Upscaling-Versuche konnten nicht im noch gegebenen Zeitraum umgesetzt werden.

## II. Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

### 1. Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden die wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse aus den jeweiligen Arbeitspaketen dargestellt.

#### Arbeitspaket 1: Modifizierung der Parameter bei der Zellstofferzeugung

Im Arbeitspaket 1 wurden umfangreiche Aufschlussuntersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden Strohchargen aus den Jahren 2022 ($WS_{22}$), 2023 ($WS_{23}$) und 2024 ($WS_{24}$) vom Projektpartner JRS aus ihrem Produktionswerk in Ungarn zur Verfügung gestellt und vergleichend untersucht. Die chemische Zusammensetzung der Strohchargen ist in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Strohchargen.**

| Strohcharge$_{Jahr}$ | $WS_{17}$* | $WS_{22}$ | $WS_{23}$ | $WS_{24}$ |
|---|---|---|---|---|
| **Trockengehalt, %** | 91 | 89 | 92 | 91 |
| **Cellulose, %** | 39,2 | 35,8 | 34,9 | 35,0 |
| **Hemicellulosen, %** | 24,4 | 26,3 | 23,2 | 23,8 |
| Xylose, % | 20,8 | 24,3 | 19,4 | 20,9 |
| **Lignin**, %** | 14,6 | 14,8 | 15,9 | 17,8 |
| **Extraktstoffe, %** | 11,4 | 11,4 | 13,5 | 11,6 |
| **Asche, %** | 6,9 | 6,6 | 6,7 | 4,7 |
| Silikat, % | 4,9 | 2,7 | 5,0 | n. b. |
| **Metallionen, ppm** | | | | |
| Calcium (Ca) | 2.502 | 3.017 | 2.044 | 3.137 |
| Magnesium (Mg) | 834 | 1.124 | 847 | 860 |
| Eisen (Fe) | 110 | 201 | 58 | 98 |

* $WS_{17}$: Weizenstroh aus Vorläuferprojekt „HeSpeRoh“ (FNR, FKZ 22000517, 05/2017–07/2019).
** Lignin: Säure-unlöslicher, aschefreier Hydrolyserückstand (ähnlich Klason-Lignin).

Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind im Wesentlichen auf die klimatischen Bedingungen während der Ernte zurückzuführen. Aber auch die Lagerung kann eine wichtige Rolle spielen. Signifikante Unterschiede ergaben sich im Cellulose- (± 3,1%) und insbesondere im Xylosegehalt (± 3,3%). Letzterer ist bei der Herstellung von hochreinen Chemiezellstoffen ein Hauptkriterium. Für eine Lyocell-Zellstoffqualität muss dieser nämlich möglichst niedrig, im Bereich von < 5% liegen (Kosan et al., 2024). Dementsprechend muss der Aufschluss- und Bleichprozess auf den Xylosegehalt des Ausgangsmaterials eingestellt werden. Gleiches gilt für den Ligningehalt. Dieser sollte im gebleichten Zellstoff unter 0,8% liegen (Kappazahl < 5).

Auch im Asche- und Silikatgehalt der Strohchargen sind deutliche Schwankungen über die Erntejahre zu erkennen. Analog zum Hemicellulosen- und Ligningehalt, muss auch der Anteil an anorganischen Komponenten im gebleichten Zellstoff möglichst niedrig, bestenfalls unter 0,1% liegen. Dies und der Anteil an bestimmten Schwer-, Erdalkali- und Alkalimetallionen stellt die größte Herausforderung bei der Verwendung von Agrarreststoffen, wie Weizenstroh, für diesen Anwendungszweck dar. Der Gehalt an Eisen-, Kupfer-, Nickel-, Chrom- und Manganionen, aufgrund ihrer katalytischen Aktivierung der Zersetzung des Lösungsmittels (NMMO) bei der Lyocellherstellung, sollte im gebleichten Zellstoff unter 10 ppm liegen. Der Gehalt an Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumionen sollte im gebleichten Zellstoff unter 100 ppm liegen. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, liegen die Werte für Calcium- und Magnesiumionen weit über den geforderten Grenzwerten. Auch der Gehalt an Eisenionen ist im Ausgangsmaterial z. T. um den Faktor 200 höher als der Grenzwert von 10 ppm. Eine Kernaufgabe bei der Zellstoffherstellung aus so einem Rohstoff muss daher sein, den Gehalt an kritischen Metallionen drastisch zu senken. Da dies im alkalischen Soda-Aufschlussprozess kaum möglichst ist, müssen saure Bleich- und Waschstufen in den Prozess integriert werden. Insgesamt zeigte sich, dass es in Abhängigkeit vom Erntejahr deutliche Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Weizenstrohs gab. Im nächsten Schritt galt es daher u. a. zu überprüfen, wie sich diese Schwankungen im Aufschluss und in der Bleiche verhalten.

Alle Aufschlüsse wurden in einem 80 L-Reaktor mit sog. Paddelelementen, zur bestmöglichen Durchmischung des Aufschlussguts, durchgeführt (siehe Abbildung 1). Der Reaktor wird mit Stroh befüllt (i. d. R. 2 kg atro), die in dest. Wasser gelöste Aufschlusschemikalie (NaOH) in einem definierten Verhältnis (sog. „Flotte“) hinzugegeben, der Reaktor verschlossen und über Einleiten von Dampf in den Reaktormantel auf die gewünschte Aufschlusstemperatur aufgeheizt. Nach Ablauf der Verweilzeit wird der Reaktor über Einleiten von kaltem Wasser in den Mantel möglichst schnell abgekühlt, der Reaktor entspannt und geöffnet. Der Zellstoff wird mit dest. Wasser aus dem Reaktor gespült und in einer Wanne aufgefangen. Anschließend wird durch Zugabe von dest. Wasser eine definierte Stoffkonzentration eingestellt. Diese Zellstoffsuspension wird im Anschluss in einem 12“ Scheibenrefiner bei einem definierten Scheibenabstand zerfasert. Der nun homogenisierte Zellstoff wird über Siebe gewaschen und in Trockenschleudern entwässert. Abschließend wird der Zellstoff in einem Laborrührgerät homogenisiert und für die weiteren Analysen zwischengelagert.

**Abbildung 1. 80 L-Reaktor für Strohaufschlüsse; Welle mit Paddelelementen zur Durchmischung des Strohs (o. r.); befüllter Reaktor (u. m.) und Verschluss des Reaktors mit Wellenhalterung und Sieb (u. r.).**

Der Schwerpunkt lag auf dem Einfluss von NaOH-Einsatz (20, 24 und 28%, bezogen auf atro Rohstoff), Aufschlusstemperatur (160, 165 und 170 °C) und Aufschlussdauer (30, 45 und 90 min). Zielgrößen waren die Zellstoffausbeute, der Restligningehalt (Kappazahl), der Weißgrad und die Cuen-Viskosität. Abbildung 2 zeigt diese Zielgrößen in Abhängigkeit von Strohcharge und NaOH-Einsatzmenge.

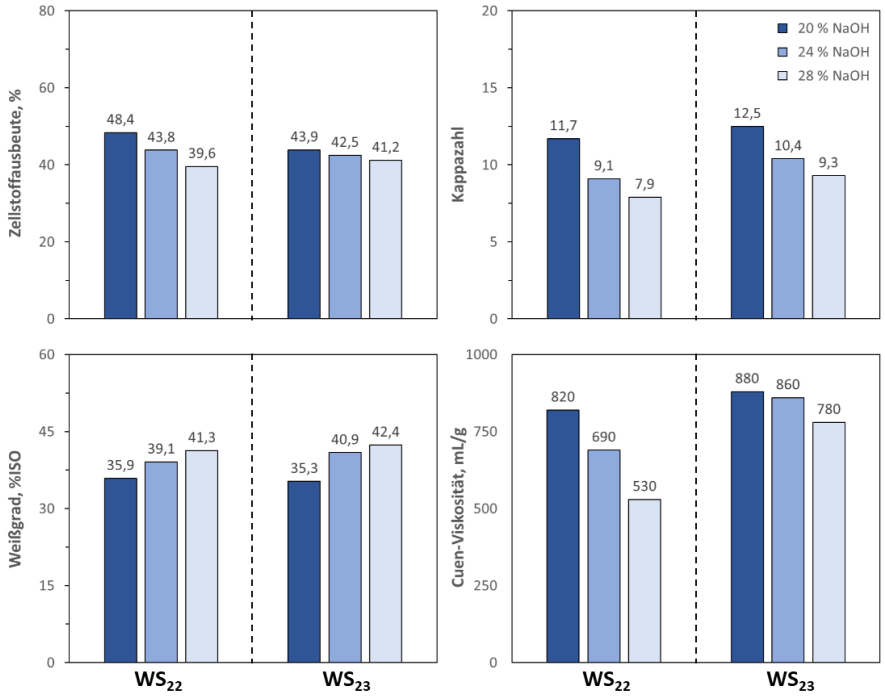



**Abbildung 2. Einfluss der Strohcharge auf die Zellstoffqualität bei unterschiedlichen NaOH-Einsatzmengen (konstant: 2 kg atro Stroh, 5:1 Flotte, 165 °C, 45 min).**

Es zeigte sich, dass Zellstoffausbeute und Weißgrad für beide Strohchargen ähnlich ausfielen, d. h., dass das Erntejahr keinen signifikanten Einfluss auf diese beiden Zielgrößen hatte. Beim Restligningehalt bzw. der Kappazahl waren aber deutliche Unterschiede zu erkennen. So fiel die Kappazahl der Zellstoffe aus der Charge $WS_{23}$ bei den unterschiedlichen NaOH-Einsätzen immer etwas höher aus. Dies kann auf den höheren Ligningehalt im Stroh $WS_{23}$ zurückzuführen sein, der mit 15,9% etwas mehr als 1% höher war als in der Charge

WS22. Bei den Cuen-Viskositäten fiel der Unterschied zwischen den Strohchargen noch deutlicher aus. Hier lagen die Werte bei den Zellstoffen aus der Charge $WS_{23}$ in der Spitze um bis zu 250 Einheiten höher. Auch dies kann mit dem höheren Ligningehalt von $WS_{23}$ begründet werden, da sich das Lignin wie ein Mantel schützend um die Fasern und Cellulose legen und somit einen Abbau (der Cellulose-Kettenlänge) verhindern kann. Mit der Strohcharge $WS_{23}$ wurde dann eine Versuchsreihe bei 160 und 165 °C durchgeführt und gleichzeitig der NaOH-Einsatz variiert (20, 24 u. 28%). Dieser Vergleich ist in Abbildung 3 dargestellt.

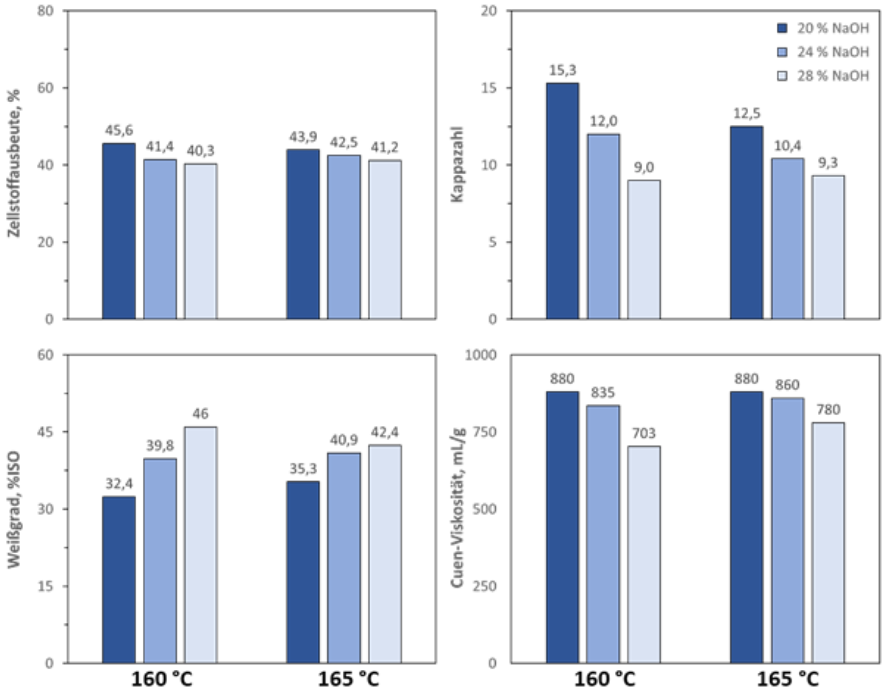



**Abbildung 3. Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Zellstoffqualität bei unterschiedlichen NaOH-Einsatzmengen (konstant: 2 kg atro Stroh, 5:1 Flotte, 45 min).**

Es zeigte sich, dass ein Aufschluss bei verringerter Aufschlusstemperatur von 160 °C vorteilhaft sein kann, da, insbesondere bei hohen NaOH-Einsätzen von 28%, höhere Weißgrade bei gleichem Restligningehalt erzielt wurden. Um dies abschließend zu bewerten, wurden die Zellstoffe hinsichtlich ihrer Kohlenhydratzusammensetzung untersucht. Der Fokus lag hierbei auf dem Gehalt an Cellulose und Hemicellulosen. Um einen hochreinen Chemiezellstoff, mit hohem α-Cellulosegehalt, zu gewinnen, ist eine möglichst weitgehende und vor allem selektive Entfernung von Hemicellulosen erforderlich. Daher wurde ein Selektivitätsparameter eingeführt, der sich aus dem Verhältnis von Cellulose- zu Hemicellulosenabbau berechnet. Der Abbau von Cellulose und Hemicellulosen und die Selektivität aller genannten Aufschlüsse ist in Tabelle 2 dargestellt.

Es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 170 °C und 28% NaOH-Einsatz der höchste Hemicellulosenabbau mit 76% erfolgte. Allerdings wurden gleichzeitig auch knapp 24% der Cellulose abgebaut, was nicht wünschenswert ist. Dementsprechend fiel die Selektivität mit 3,2 eher niedrig aus. Bei der Charge $WS_{23}$ wurde mit 4,8 die höchste Selektivität bei 160 °C und 28% NaOH-Einsatz festgestellt (rot markiert). Generell konnte gezeigt werden, dass über den NaOH-Einsatz der Hemicellulosenabbau „gesteuert“ werden kann und die Aufschlusstemperatur mehr den Celluloseabbau beeinflusst. Daher wurde festgelegt, die Temperatur mit 160 °C auf einem eher niedrigen Niveau zu halten und gleichzeitig den NaOH-Einsatz mit 28% möglichst hoch zu setzen (rot markiert). Dieser Zellstoff wurde dann zunächst auch für die weiteren Bleichuntersuchungen im Arbeitspaket 3 verwendet.

**Tabelle 2. Einfluss von Temperatur und NaOH-Einsatz auf den Abbau von Cellulose und Hemicellulosen.**

| Rohstoff | Temperatur, °C | NaOH-Einsatz, % | Abbau, % | | Selektivität* |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cellulose | Hemicellulosen | |
| $WS_{22}$ | 165 | 20 | 8,7 | 55,1 | 6,4 |
| | | 24 | 10,9 | 66,9 | 6,1 |
| | | 28 | 18,2 | 76,8 | 4,2 |
| | 170 | 20 | 15,4 | 56,7 | 3,7 |
| | | 24 | 21,8 | 68,1 | 3,1 |
| | | 28 | 23,7 | 76,0 | 3,2 |
| $WS_{23}$ | **160** | 20 | 18,3 | 54,1 | 3,0 |
| | | 24 | 15,4 | 66,0 | 4,3 |
| | | **28** | **15,4** | **73,6** | **4,8** |
| | 165 | 20 | 14,1 | 49,5 | 3,5 |
| | | 24 | 20,3 | 60,8 | 3,0 |
| | | 28 | 16,4 | 69,3 | 4,2 |

* Selektivität = Abbaurate Cellulose (%) / Abbaurate Hemicellulosen (%).

In weiteren Gesprächen mit dem Projektpartner JRS und Mitarbeitern aus dem Produktionswerk Dunacell in Ungarn wurden folgende Anpassungen des Aufschlussprozesses, vor dem Hintergrund der technologischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit, diskutiert:

Ein Soda-Aufschluss mit 28% NaOH-Einsatz ist im Werk in Ungarn zwar technisch möglich, hat aber die Konsequenz, dass mehr sog. „make-up NaOH“ benötigt und zugekauft werden muss und letztendlich auch, dass mehr Silikat aus dem Stroh im Aufschluss gelöst wird. Dadurch lässt sich die Ablauge schlechter, d. h. auf niedrigere Trockengehalte eindampfen, was wiederum einen höheren Gaseinsatz (Zufeuerung) bei der Verbrennung im Laugenkessel erfordert. Es wurde daher angefragt bzw. empfohlen, den NaOH-Einsatz auf 24% zu senken. Außerdem wurde angefragt, ob es möglich ist, das Flottenverhältnis von 5:1 auf 3,5:1 zu senken. Um die Ziel-Tagesproduktion (Kapazität) des Strohzellwerks auf 90 t/Tag zu halten, wurde empfohlen, die Aufschlussdauer von 45 auf 30 min zu reduzieren. Da gleichzeitig die Kappazahl nach dem Aufschluss bei möglichst unter 10 bleiben sollte, sollte die Aufschlusstemperatur von 160 auf 170 °C erhöht werden, um den gewünschten Delignifizierungsgrad zu halten.

Die Empfehlungen wurden berücksichtigt und weitere Aufschlussuntersuchungen vorgenommen. Hierfür wurde Weizenstroh aus dem Jahr 2024 ($WS_{24}$) verwendet. Tabelle 3 zeigt die Aufschlussergebnisse. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse aus Aufschlüssen mit Weizenstroh aus dem Jahr 2023 ($WS_{23}$) aufgelistet.

**Tabelle 3. Anpassung der Aufschlussbedingungen (rot markiert) an die Vorgaben im Produktionswerk Dunacell .**

| **Strohcharge$_{Jahr}$** | **$WS_{23}$** | **$WS_{24}$** |
|---|---|---|
| **Flottenverhältnis** | 5:1 | **3,5:1** |
| **NaOH-Einsatz, %** | 28 | **24** |
| **Aufschlusstemperatur, °C** | 160 | **170** |
| **Aufschlussdauer, min** | 45 | **30** |
| **Zellstoffausbeute, %** | 40,3 | 42,8 |
| **Weißgrad, %ISO** | 45,4 | 39,1 |
| **Cuen-Viskosität, mL/g** | 803 | 720 |
| **Kappazahl** | 9,0 | 7,6 |
| **Cellulose, %** | 72,5 | 73,7 |
| **Hemicellulosen, %** | 16,0 | 17,4 |
| **Asche, %** | 3,1 | 3,7 |
| **Metallionen, ppm:** | | |
| Eisen | 91 | 232 |

| | | |
|---|---|---|
| Calcium | 3.838 | 6.284 |
| Magnesium | 2.190 | 1.777 |

Es zeigte sich, dass nach Anpassungen der Aufschlussbedingungen ein Zellstoff in höherer Ausbeute, aber gleichzeitig mit geringerer Kappazahl hergestellt werden konnte. Der Weißgrad des Zellstoffs lag nach Anpassung mit 39,1 %ISO um sechs Punkte niedriger. Die Viskosität fiel von 803 auf 720 mL/g. Cellulose- und Hemicellulosengehalt des Zellstoffs waren leicht erhöht. Der Zellstoff zeigte deutlich höhere Gehalte an Eisen- und Calciumionen, was auf die höheren Ausgangswerte im Rohstoff zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 1). Insgesamt konnte festgehalten werden, dass die Anpassung der Kochbedingungen in der Art vorgenommen werden kann. Die weitere Nachbehandlung des Zellstoffs in der Bleiche muss allerdings ebenfalls angepasst werden. Hier sollte der Fokus auf der Einstellung der Cuen-Viskosität in den gewünschten Zielbereich von 370–440 mL/g, der Reduzierung des Hemicellulosengehalts auf unter 5% (analog R18-Wert > 92%) und der weitestgehenden Entfernung von anorganischen Komponenten, insbesondere Metallionen liegen.

Ob es mit einem einstufigen Aufschlussprozess und einer anschließenden Bleiche des Zellstoffs möglich ist, den Hemicellulosengehalt auf das gewünschte Nivau zu senken, war eine wichtige Fragestellung in diesem Forschungsvorhaben. Daher sollte auch eine Vorbehandlung des Weizenstrohs, in Form einer Vorhydrolyse untersucht werden.

### Arbeitspaket 2: Modifizierung der Parameter bei der Vorbehandlung

#### a) Vorhydrolyse-Sodaprozess (2-stufig)

Im zweiten Arbeitspaket geht es um die Vorbehandlung des Weizenstrohs, konkret um die saure Vorhydrolyse. Die Vorhydrolyse dient dazu, Zellstoffe mit einem ausreichend hohen Gehalt an Cellulose und mit einem geringen Gehalt an Hemicellulosen herzustellen. Sie kann auch dabei unterstützen, die Cellulosefasern für weitere Reaktionen zu öffnen bzw. zugänglich zu machen, die Extrahierbarkeit von Lignin während des nachfolgenden alkalischen Aufschlusses zu erhöhen und damit den Lignin- und Aschegehalt erheblich zu reduzieren. Ein zweistufiger Aufschlussprozess mit saurer Vorhydrolyse ist hierfür ideal geeignet und daher Stand der Technik, zumindest beim Aufschluss von Holz. Für die Herstellung von Chemiezellstoffen aus Weizenstroh mit einer sauren Vorhydrolyse gibt es bisher nur wenige Studien. Daher müssen die Parameter der sauren Vorhydrolyse (Temperatur, Verweilzeit) für den Rohstoff Weizenstroh angepasst werden.

Für die Herstellung von Chemiezellstoff und Weiterverarbeitung zu Lyocellfasern ist ein niedriger Gehalt an Hemicellulosen und Lignin erforderlich, um die Faserqualität und die Löslichkeit in NMMO zu gewährleisten. Eine Vorbehandlung ermöglicht bzw. verbessert den Hemicellulosenabbau und fördert gleichzeitig die Spaltung von Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen (LCC). Dies verbessert die Penetration nachfolgend eingesetzter Chemikalien und erleichtert die Delignifizierung.

Im Rahmen dieses Projekts wurde Weizenstroh in dem zuvor beschriebenen 80 L-Reaktor jeweils mit heißem Wasser und Schwefelsäure ($H_2SO_4$) vorbehandelt. Die Vorbehandlungen wurden bei Temperaturen von 140 °C und 160 °C sowie bei Flottenverhältnissen von 15:1 und 6:1 für 60 min durchgeführt. Alle Versuche erfolgten in Doppelbestimmung zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit. Weitere Prozessparameter und Versuchsergebnisse sind Tabelle 4 zu entnehmen. Für diese Versuchsreihe wurde Weizenstroh aus dem Jahr 2022 ($WS_{22}$) verwendet.

**Tabelle 4. Behandlungsparameter und Ausbeute der Vorhydrolysen. Schwarze Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 15:1; orange Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 6:1.**

| **Probe** | **$VH_{H2O}140$** | **$VH_{H2O}160$** | **$VH_{H2SO4}140$** | **$VH_{H2SO4}160$** | **$VH_{H2SO4}140$** | **$VH_{H2SO4}160$** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Chemikalien** | $H_2O$ | | 0.5% * $H_2SO_4$ | | | |
| **Temperatur, °C** | 140 | 160 | 140 | 160 | 140 | 160 |
| **Start-pH-Wert** | 7 | 7 | 2,5 | 2,5 | 2,0 | 1,9 |
| **End-pH-Wert** | 5,1 | 4,7 | 4,8 | 4,4 | 4,7 | 4,3 |
| **Ausbeute, %** | 87,7 ± 0,2 | 70,1 ± 1,1 | 84,0 ± 1,0 | 70,1 ± 2,2 | 81,7 ± 1,3 | 69,6 ± 1,8 |

* Bezogen auf eingesetzte Menge Stroh (atro).

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute hat. Bei einer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 140 °C auf 160 °C kam es zu einem deutlichen Rückgang der Ausbeute. Insbesondere bei der Vorhydrolyse mit Wasser ($VH_{H2O}$) betrug der Unterschied in der Ausbeute zwischen beiden Temperaturen 17,6%. Aus den Standardabweichungen der Doppelbestimmungen von maximal 2,2% ist zu erkennen, dass sich die Ergebnisse der Vorhydrolysen gut reproduzieren lassen.

Ein wichtiger Indikator für den Abbau von Hemicellulosen ist der End-pH-Wert der Vorbehandlung. Im Zuge der hydrolytischen Abspaltung von Acetylgruppen aus den Hemicellulosen entsteht Essigsäure, die wiederum den Hemicellulosenabbau katalysiert. Ein niedriger End-pH-Wert weist daher auf einen intensiven Abbau der Hemicellulosen hin. Im vorliegenden Fall, blieb der End-pH-Wert nach der Vorhydrolyse jedoch vergleichsweise hoch, insbesondere, wenn nur Wasser ($VH_{H2O}$; sog. Autohydrolyse) eingesetzt wurde. Während der Autohydrolyse senkt die Spaltung der Acetylgruppen im Rohmaterial den pH-Wert des Filtrats normaler- und optimalerweise auf einen Wert zwischen 3 und 4. Bis zu einem gewissen Grad hängt der pH-Wert des Hydrolysefiltrats mit der Reaktion der Hemicellulose zusammen und gibt Aufschluss über die Intensität und Erfolg der Vorbehandlung. Han et al. 2015 haben bei der Autohydrolyse von Weizenstroh unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls vergleichsweise hohe pH-Werte in ihren Filtraten gemessen und führen dies auf den hohen Aschegehalt im Stroh zurück, der die bei der Autohydrolyse entstehende Säure neutralisiert. Ein erhöhter End-pH-Wert kann bedeuten, dass entweder nur ein geringer Anteil der Hemicellulosen abgebaut wurde oder, dass das verwendete Weizenstroh einen niedrigen Gehalt an Acetylgruppen aufweist. Ersteres wurde durch die Acetylgruppenbestimmung nachgewiesen, siehe Abbildung 4.

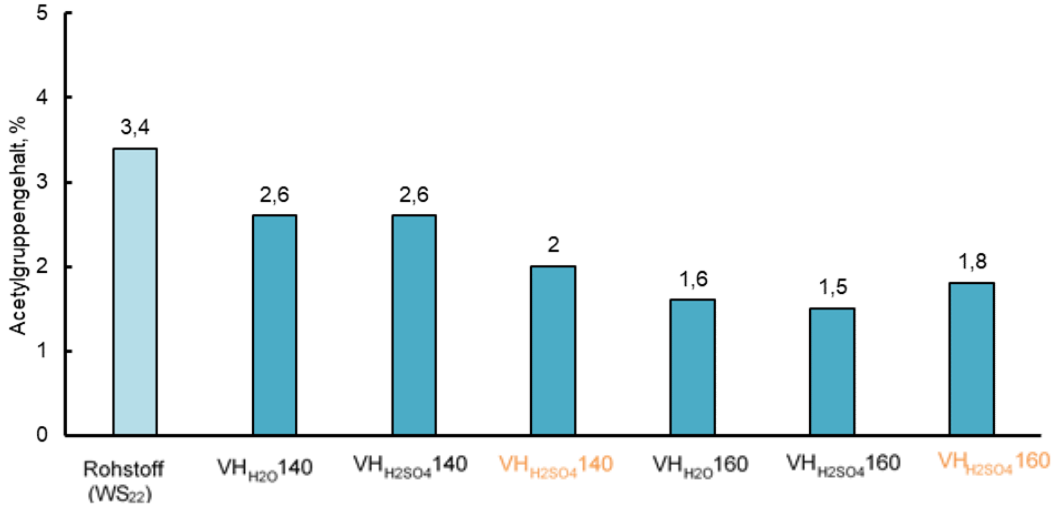



**Abbildung 4. Acetylgruppengehalt an Fasern nach der Vorhydrolyse, bezogen auf atro Rohstoff. Schwarze Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 15:1; orange Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 6:1.**

Das Weizenstroh als Rohstoff weist einen Acetylgruppengehalt von 3,4% auf, der vergleichbar mit dem aus Laubholz ist. Jedoch ist es in einer Studie gezeigt worden, dass 58% von Acetylgruppen aus Eukalyptus während der sauerkatalysierten Vorhydrolyse bei 140 °C abgebaut wurden (Gütsch et al., 2012). Hingegen wurden lediglich ca. 24% von Acetylgruppen aus Weizenstroh unter ähnlichen Bedingungen zu Essigsäure umgewandelt. Das impliziert, dass nur ein geringer Anteil der Hemicellulosen durch die Vorhydrolyse entfernt wurde. Dies wurde durch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung weiter bestätigt, siehe Abbildung 5.

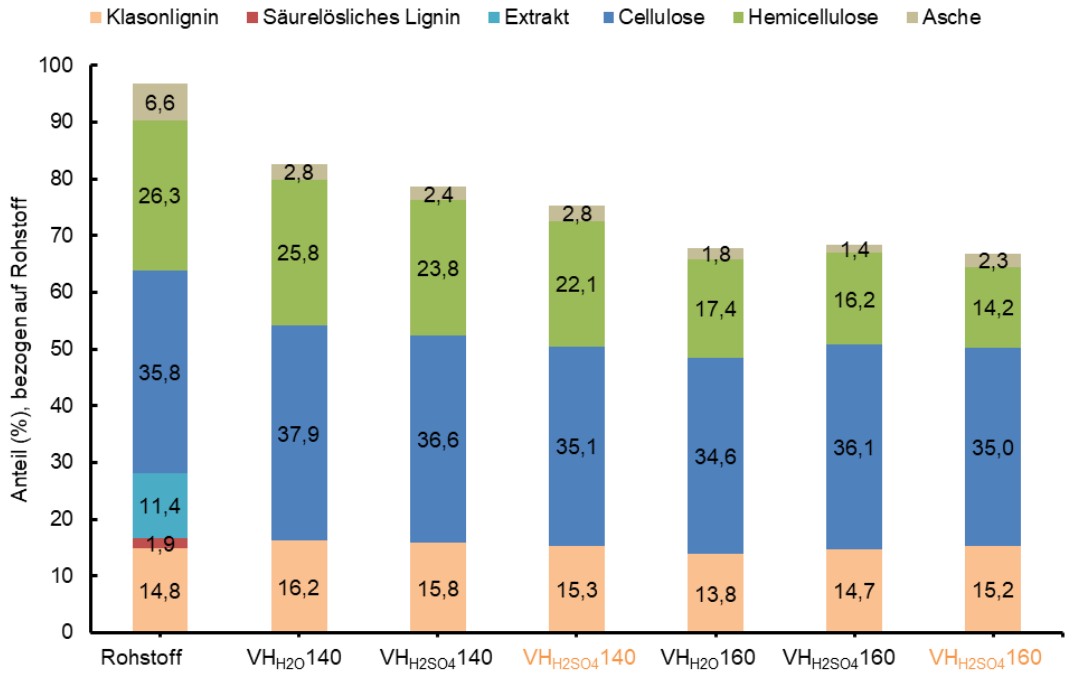



**Abbildung 5. Chemische Zusammensetzung des Strohs nach der Vorhydrolyse, bezogen auf atro Rohstoff. Schwarze Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 15:1; orange Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 6:1.**

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass während der Auto- und Säurevorhydrolyse nur ein geringer Abbau von Lignin erfolgt ist. Im Vergleich zum unbehandelten Rohstoff ist ein Großteil des Ausbeuteverlustes bei 140 °C auf die Entfernung wasserlöslicher Extraktstoffe sowie auf säurelösliches Lignin zurückzuführen, deren Gesamtgehalt 9,5% beträgt. Der Ligningehalt der Faserstoffe ist im Vergleich zu dem des Rohstoffs leicht gestiegen. Ein Grund dafür ist die Bildung von sog. Pseudolignin. Das Phänomen wurde bereits von mehreren Forschern für saure Vorbehandlungen berichtet (Gellerstedt und Li, 2008). Es wurde auch nachgewiesen, dass Abbauprodukte von Kohlenhydraten zum Entstehen von Pseudolignin beitragen. Der genaue Mechanismus und der Einfluss auf die Zellstoffherstellung bleiben jedoch nicht vollständig erklärt.

Der Hemicellulosenabbau ist stark temperaturabhängig. Obwohl zusätzliche Schwefelsäure die Hydrolyse katalytisch beschleunigt, hat sie insgesamt einen geringeren Einfluss auf den Abbau als die Temperatur. So wurde bei 140 °C (VH$_{H2SO4}$140) ein Rückgang des Hemicellulosengehalts um 16% beobachtet, während bei 160 °C (VH$_{H2SO4}$160) eine Abnahme um 38% festgestellt wurde. Die Hydrolyse von Hemicellulosen wurde bei höheren Temperaturen beschleunigt, was in verstärkter Bildung von Essigsäure resultierte. Dies zeigte sich auch durch die Abnahme des End-pH-Werts, der in Tabelle 4 aufgeführt ist. Im Vergleich dazu wurde fast keine Hydrolyse von Cellulose beobachtet, denn die angewandten Parameter fielen dafür zu milde aus.

Die Analyseergebnisse zeigen auch den Einfluss des Flottenverhältnisses. Die Hemicellulosenentfernung verlief bei höherem Flottenverhältnis effizienter ab als bei niedrigem Flottenverhältnis. Durchschnittlich wurden 2% mehr Hemicellulosen beim Flottenverhältnis von 6:1 abgebaut als beim Verhältnis von 15:1. Wie bereits erwähnt wurde, ist der Hemicellulosenabbau eine säurekatalytische Reaktion, die durch die entstehende Essigsäure und/oder zugegebene Schwefelsäure erfolgt. Je höher die Konzentration der Säure ist, desto schneller werden Hemicellulosen hydrolysiert. Ein weiterer Effekt eines niedrigeren Flottenverhältnisses ist jedoch, dass die Diffusion von Abbauprodukten vom Feststoff ins Hydrolysat behindert wird. Besonders davon betroffen sind niedermolekulare Substanzen. Infolgedessen wiesen Faserstoffe, die unter einem Verhältnis von 6:1 behandelt wurden, einen höheren Aschegehalt auf. Im Rahmen der Ermittlung des Aschegehalts wurde auch der Silikatgehalt in den Faserstoffen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt. Auto- und Säurevorhydrolyse wirkten sich deutlich positiv auf die Ascheentfernung. Über die Hälfte der Asche wurde gelöst, dabei wurde maximal 79% (VH$_{H2SO4}$140) und minimal 58% (VH$_{H2O}$140) der Asche entfernt. Das Abbauprodukt Essigsäure und/oder die zusätzlich zugegebene Schwefelsäure dienten dazu, anorganische Oxide der Asche in lösliche Ionen umzuwandeln. Darüber hinaus wird mehr Asche

bei erhöhter Temperatur entfernt. Höhere Temperaturen verstärken die Deacetylierung der Hemicellulosen und die Neutralisierung der Asche, weswegen mehr Asche in der gleichen Zeit von Essigsäure und/oder Schwefelsäure gelöst wurde.

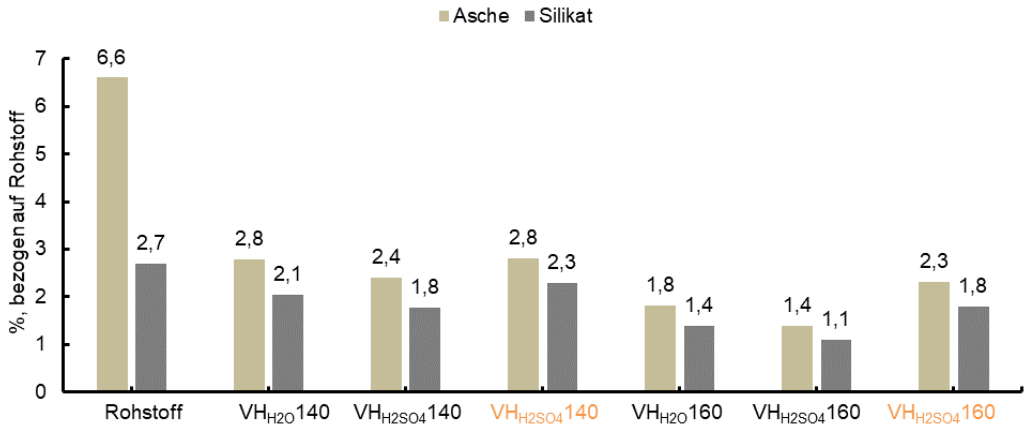



**Abbildung 6. Asche- und Silikatgehalt an dem Rohstoff und den vorbehandelten Fasern, beide beziehen sich auf atro Rohstoff. Schwarze Probenbezeichnung=Flottenverhältnis 15:1; orange Probenbezeichnung =Flottenverhältnis 6:1**

In Abbildung 6 ist zu erkennen, dass mehr Silikat bei höherer Temperatur und Flottenverhältnis entfernt wurde. Außerdem unterstützte zusätzliche Säure die Entfernung des Silikats. Es ist anzumerken, dass der Gehaltsunterschied an Asche und Silikat meist zwischen 0,4% und 0,6% betrug. Daher ist davon auszugehen, dass bestimmte mineralische Bestandteile durch die chemischen Reaktionen mit Schwefelsäure ($H_2SO_4$) nicht gelöst wurden. Die Asche, welche in den Faserstoffen blieb, kann anschließend bei Aufschlüssen größtenteils entfernt werden. Aus den Resultaten lässt sich ableiten, dass die Vorbehandlung einen positiven Einfluss auf die Abnahme der Hemicellulosen und der Asche hat. Doch die Hemicellulosenabbaugeschwindigkeit war niedriger als erwartet. Besonders auffallend ist die Wasservorbehandlung (VH$_{H2O}$) bei 140 °C. Bei ihr wurden Hemicellulosen geringfügig hydrolysiert, dagegen wurde der Aschegehalt erheblich reduziert. Die Hydrolyse wurde bei 160 °C beschleunigt, trotzdem zeigte sich eine relativ höhere Entfernung der Asche als die der Hemicellulosen. So wurden 73% der Asche bei VH$_{H2O}$160 entfernt, während die Hemicellulosenreduktion bei gleichen Bedingungen lediglich bei 34% lag.

Wie bereits erwähnt wurde, spielt die erzeugte Essigsäure bei der Hemicellulosen- und Ascheentfernung eine wichtige Rolle. Aus dem End-pH-Wert aus Tabelle 4 kann ein Zusammenhang zwischen Hemicellulosenabbau und der Reduzierung der Aschegehalte geschlossen werden: im Reaktionssystem verlaufen die Neutralisierung der Asche und die Deacetylierung der Hemicellulosen simultan. Letzteres verläuft im Vergleich zu der Neutralisierung zu Beginn langsamer. Während der Reaktionen verlangsamt sich die Neutralisierungsreaktion aufgrund abnehmender Reaktanten, in diesem Fall Asche. Folglich kann sich bildende Essigsäure die Hemicellulosenhydrolyse weiter katalysieren. Das heißt, der hohe Aschegehalt im Weizenstroh beeinträchtigt die Wirksamkeit der Vorbehandlung und verringert den Hemicelluloseabbau. Deswegen wäre es für Weizenstroh effektiv und nötig, in das Reaktionssystem zusätzliche $H^+$-Ionen einzubringen, um zunächst die Asche zu neutralisieren. Dies könnte durch einen Mehreinsatz an Schwefelsäure in der Vorhydrolyse geschehen. Alternativ kann über eine zusätzliche Vorbehandlungsstufe nachgedacht werden, in der der Aschgehalt des Strohs reduziert wird und sich dementsprechend weniger negativ auf den Hemicellulosenabbau in der Vorhydrolyse auswirkt.

Nach der Erzeugung von vorhydrolysiertem Weizenstroh wurden Sodaaufschlüsse durchgeführt, um den Einfluss der Vorhydrolyse auf die Zellstoffe zu untersuchen. Das Vorläuferprojekt („HeSpeRoh“; FNR, 2019) hat gezeigt, dass der Sodaprozess zur Herstellung von Chemiezellstoffen aus Weizenstroh sehr gut geeignet ist. Aus diesem Grund wurden die Aufschlussbedingungen, die im vorherigen Projekt angewendet wurden, in diesem Projekt berücksichtigt und leicht optimiert.

Die Sodaausschlüsse wurden wie zuvor in Arbeitspaket 1 im 80 L-Reaktor durchgeführt. 2 kg atro vorhydrolysiertes Weizenstroh wurden zuerst in den Reaktor gegeben und dann mit in dest. Wasser

gelöstem NaOH (20% bezogen auf atro Stroh) vermischt, um ein Flottenverhältnis von 5:1 zu erreichen. Es sollte beachtet werden, dass das genannte Flottenverhältnis von dem des Vorläuferprojekts abweicht. Da der Trockengehalt von Stroh nach der Vorhydrolyse stets ca. 30% betrug, ergab sich bei einem Stroheinsatz von 2 kg atro für den Aufschluss eine Gesamtmenge von 6,7 kg feuchtem Stroh. Bei einem Flottenverhältnis von 3,5:1, wie im Vorläuferprojekt, beträgt der Flüssigkeitsanteil (inkl. im Stroh gebundenem Wasser) der Gesamtflotte 7 L. Abzüglich der 4,7 L Wasser, die im Stroh gebunden sind, blieben dann nur noch 2,3 L Wasser, die zum Auflösen der Aufschlusschemikalie verwendet und mit dem Stroh vermischt werden können. Erfahrungen haben gezeigt, dass mit einer so geringen Menge an Flüssigkeit keine gleichmäßige Durchmischung der Aufschlusslösung mit dem Stroh garantiert werden kann. Daher wurde ein Flottenverhältnis von 5:1 gewählt. Die Aufschlussdauer betrug 45 min bei einer Aufschlusstemperatur von 165 °C. Der NaOH-Einsatz bezog sich dabei immer auf den atro Rohstoff und nicht auf den vorbehandelten Faserstoff. Beispielhaft wurden bei einer Vorhydrolyseausbeute von 80% im anschließenden Sodaaufschluss real 25% NaOH (20% von 2,5 kg atro Stroh) eingesetzt. Die Ergebnisse aus der Analyse der Zellstoffe sowie die Gesamtausbeute sind in Abbildung 7 dargestellt.

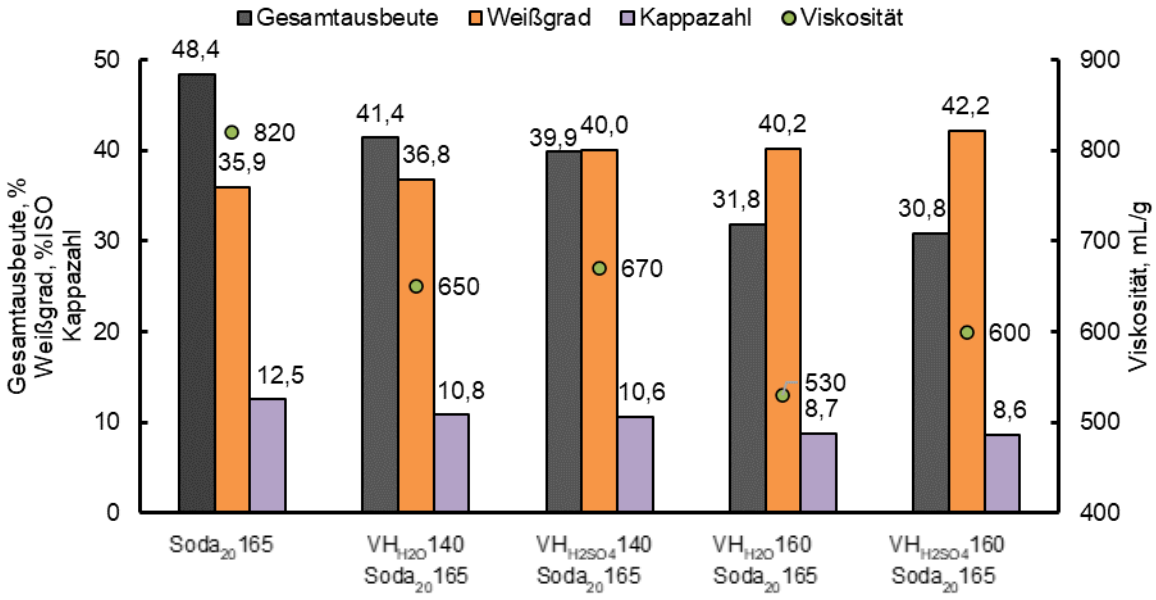



**Abbildung 7. Einfluss der Vorhydrolysebedingungen auf die Eigenschaften der Zellstoffe nach dem Vorhydrolyse-Sodaaufschluss.**

Bei der Gesamtausbeute wird die Ausbeute nach der Vorhydrolyse berücksichtigt und bezieht sich auf den eingesetzten Rohstoff. Als Referenz dient in Abbildung 7 der einstufig erzeugte Sodazellstoff ($Soda_{20}165$). Es ist eine deutliche Abnahme der Gesamtausbeute zu beobachten, die von den Vorhydrolysebedingungen abhängt. Dabei zeigten die Zellstoffe, die mit Wasser respektive Säure bei gleicher Temperatur vorbehandelt wurden, einen geringfügigen Ausbeuteunterschied. Da die Vorhydrolyse zur Abspaltung der Lignin-Kohlenhydrate-Komplex (LCC) dient, sind die Fasern für Chemikalien zugänglicher, was zu einer Verringerung der Viskosität und der Kappazahlen führt. Dieses Phänomen wirkte sich bei einer höheren Vorhydrolysetemperatur deutlicher aus. Die Gesamtausbeute war bei der Temperaturerhöhung auf 160 °C um ca. 9 Prozentpunkte niedriger, während gleichzeitig die Viskosität auf einen Minimalwert von 530 mL/g fiel. In Anbetracht des niedrigen Cellulosegehalts im Stroh (35,8%) lässt sich folgern, dass während des Aufschlussprozesses die intensiveren Vorhydrolysen bei 160 °C zu einem größeren Celluloseabbau führten, der sich in geringeren Viskositäten widerspiegelte.

Der Cellulose- sowie Hemicellulosenabbau, jeweils nach der sauren Vorhydrolyse und dem Sodaaufschluss, ist in der Abbildung 8 gezeigt. Die Anteile beziehen sich auf den eingesetzten Rohstoff.

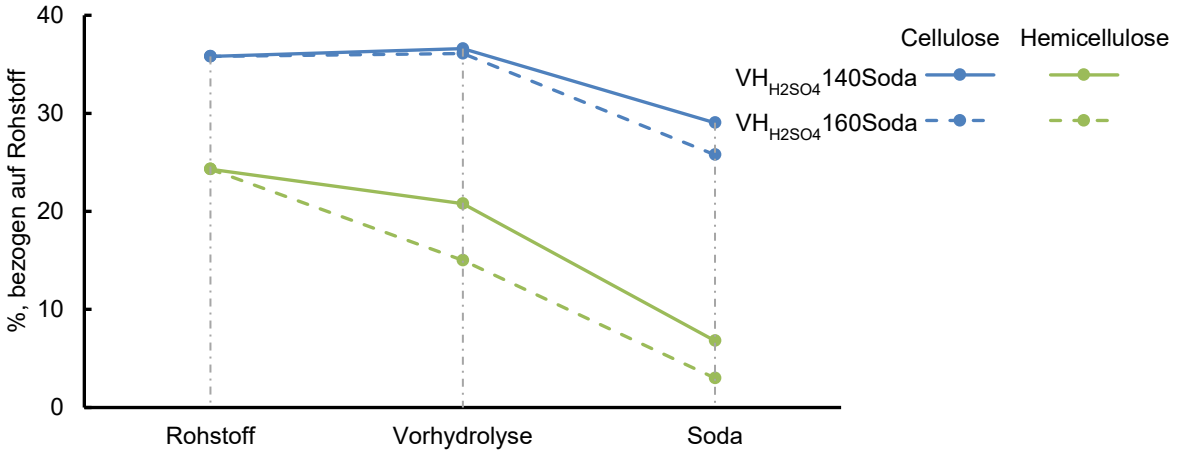



**Abbildung 8. Einfluss der sauren Vorhydrolyse (VH$_{H2SO4}$) auf den Cellulose- und Hemicellulosenabbau nach dem Sodaaufschluss.**

Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass ein deutlicher Celluloseabbau erst während des Sodaaufschlusses auftritt. Während der Vorhydrolyse bei 140 °C und 160 °C wurde kaum Cellulose abgebaut. Hingegen zeigten Hemicellulosen bei der Vorhydrolyse von der Temperatur stark beeinflusste Abbaugeschwindigkeiten, die beim Sodaverfahren annähernd gleich sind. Daraus lässt sich schlussfoglern, dass unter gleichen Aufschlussbedingungen eine höhere Vorhydrolysetemperatur die Hemicellulosenentfernung fördert. Sie reduziert anderseits während des Sodaaufschlusses die Aufreinigungsselektivität (das Verhältnis vom Xylan- zum Celluloseabbau).

Die Reinheit der Zellstoffe wird durch die Vorhydrolyse verbessert (siehe Abbildung 9). Die Vorhydrolysetemperatur hat einen bedeutend positiven Einfluss auf die Reinheit der Zellstoffe, deren Cellulosegehalt bei 160 °C auf 83,8% gestiegen ist. Dennoch bleibt der Hemicellulosengehalt vergleichsweise hoch. Der niedrigste Wert lag bei 9,6%. Diesen Wert über die anschließende Bleiche auf unter 5% zu senken erscheint schwierig. In der Bleiche findet überwiegend nur eine selektive Entfernung des Lignins und dadurch bedingt eine Aufhellung des Zellstoffs statt. Der Anteil an Hemicellulosen wird sehr voraussichtlich nahezu unverändert bleiben.

Neben höherer Temperatur führt die Zugabe von Säure zur Erhöhung der Reinheit, allerdings ist der Effekt nicht besonders groß. Wie bereits erwähnt, wird vermutet, dass dies durch den hohen Aschegehalt des Weizenstrohs verursacht wird, welcher während der Vorhydrolyse einen erheblichen Teil der zugegebenen Säure neutralisiert. Deswegen wird der Hemicellulosenabbau behindert und die Spaltung der LCCs nur eingeschränkt gefördert. Dies resultiert nach dem Aufschluss in einem unbedeutenden Unterschied des Kohlenhydratgehalts.

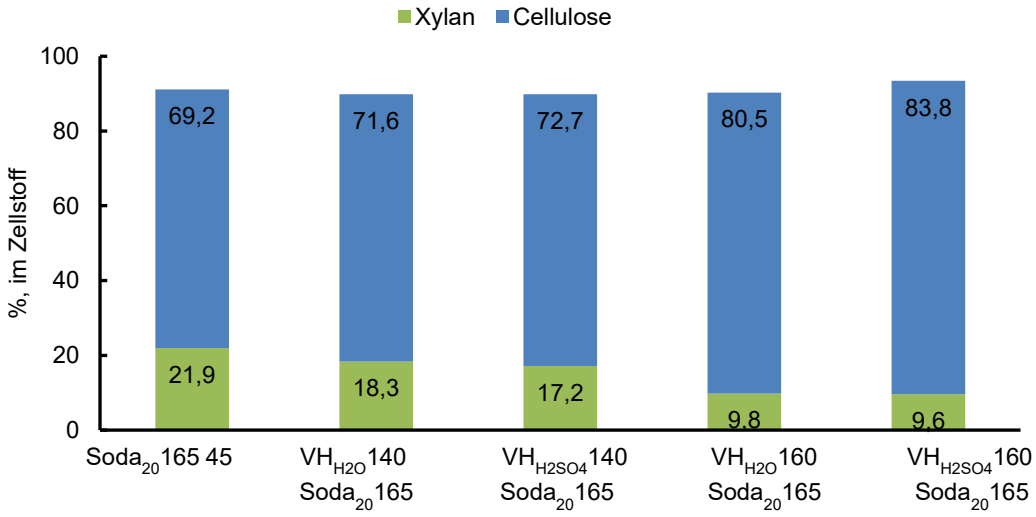



**Abbildung 9. Einfluss der Vorhydrolysebedingungen auf den Cellulose- und Hemicellulosengehalt in Zellstoffen nach dem Vorhydrolyse-Sodaaufschluss.**

Der Zellstoff VH$_{H2SO4}$160 Soda$_{20}$165 wurde für die Bleiche ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Arbeitspaket 3 dargestellt und diskutiert. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der hohe Aschegehalt im Rohstoff die

Wirksamkeit bezüglich der Hemicellulosenentfernung in der Vorhydrolyse hemmt. Sowohl bei der Autohydrolyse (nur mit Wasser) als auch bei der sauren Vorhydrolyse unter Zugabe von Schwefelsäure werden die entstehenden und zugegeben Säuren durch die Asche im Stroh abgepuffert bzw. neutralisiert. Dieser Effekt kann vermutlich nur durch einen unverhältnismäßig großen Mehreinsatz an Schwefelsäure in der Vorhydrolyse oder durch einen weiteren Vorbehandlungsschritt eliminiert werden. In der Literatur wird eine Wäsche (sog. „Presoaking“) des Strohs als Vorbehandlung und zur Verbesserung der Autohydrolyse diskutiert (Tang et al., 2019). Daher sollte eine der Vorhydrolyse vorgeschaltete Waschstufe untersucht werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

### b) Wäsche-Vorhydrolyse-Sodaprozess (3-stufig)

Es wurde eine Waschstufe, basierend auf einer Studie und den Ergebnissen von Tang et al. (2019), untersucht und entwickelt. Die Wäsche wurde mit 3 kg atro Weizenstroh der Charge aus 2022 ($WS_{22}$) im zuvor beschriebenen 80 L-Reaktor durchgeführt. Bei einem Flottenverhältnis von 15:1 wurde das Stroh bei Raumtemperatur jeweils in $H_2SO_4$- (0,09 mol/kg atro Stroh) und $FeSO_4$-Lösung (0,18 mol/kg atro Stroh) sowie in dest. Wasser ($H_2O$) eingeweicht. Die Wäsche dauerte insgesamt 24 Stunden, davon betrug die Rührdauer 5 Stunden. Nach der Wäsche wurde das Stroh mit destilliertem Wasser gewaschen, entwässert und homogenisiert. Anschließend wurde das gewaschene Stroh einer Vorhydrolyse unterzogen, bei der 0,5% $H_2SO_4$ (bezog auf atro Stroh) eingesetzt wurde. Weitere Parameter sind in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5. Bedingungen der Wäsche und der anschließenden Vorhydrolyse.**

| Wäsche: 15:1 Flottenverhältnis, Raumtemperatur für 24h (5h Rührdauer+19h Verweilzeit) | | | |
|---|---|---|---|
| Chemikalien | $H_2O$ | $H_2SO_4$ | $FeSO_4$ |
| Konzentration (mol/kg atro Stroh) | - | 0,09 | 0,18 |
| Start-pH | 6,0 | 2,0 | 3,7 |
| Nachfolgende Vorhydrolyse: 15:1 Flottenverhältnis, 0,5% $H_2SO_4$, 140 °C für 60min | | | |
| Abkürzung | $W_{H2O}VH_{H2SO4}$ | $W_{H2SO4}VH_{H2SO4}$ | $W_{Feso4}VH_{H2SO4}$ |

Der Einfluss der Wäsche auf die Ascheentfernung wurde ermittelt und ist in Abbildung 10 dargestellt. Grundsätzlich zeigt die Wäsche einen positiven Einfluss auf die Ascheentfernung. Nach der Wäsche mit Wasser respektive $H_2SO_4$ fällt der Aschegehalt von 6,6% auf bis zu 3,2%, was einer Reduktion von bis zu 53% entspricht. Allerdings bleibt der Silikatgehalt nahezu unverändert bei 2,7%. Da die Wäsche nur unter milden Bedingungen durchgeführt wurde, sind sog. Phytolithe, nämlich mikroskopische Kieselsäurepartikel intakt und unlösbar (Nawaz et al., 2019). Besonders auffallend sind die Ausbeuteverluste nach der Wäsche, die bis zu 14% betragen. Diese Zahlen verdeutlichen, dass in der Wäsche nicht nur anorganischen Partikel ausgewaschen werden.

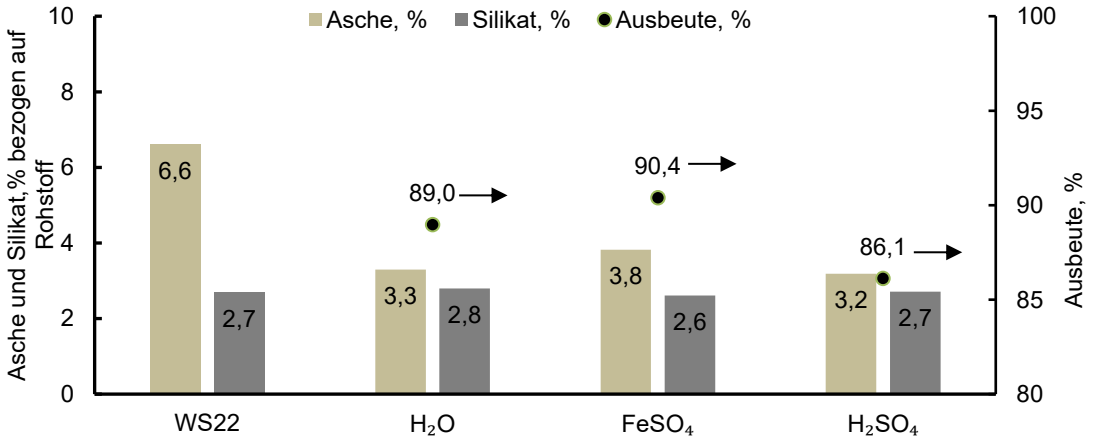



**Abbildung 10. Ausbeute, Asche- und Silikatgehalt des Strohs nach der Wäsche mit unterschiedlichen Chemikalien.**

Anschließend wurde die Vorhydrolyse durchgeführt und die chemische Zusammensetzung der resultierenden Fasern bestimmt, siehe Abbildung 11. Im Vergleich zu unbehandeltem Stroh zeigen die vorgewaschenen Fasern unter identischen Vorhydrolysebedingungen eine geringere Ausbeute sowie reduzierte Gehalte an Kohlenhydraten und Asche. Davon liegt der niedrigste Xylangehalt bei 11,4%. Das heißt, über die Hälfte des Xylans im Weizenstroh wurde durch die Wäsche und anschließende Vorhydrolyse entfernt. Im Gegensatz dazu wurden bei der einfachen Vorhydrolyse ($VH_{H2SO4}140$) nur 3,5% der Xylane aus dem Stroh entfernt. Damit erweist sich die Waschstufe als eine sehr effektive Methode zur Verbesserung der Hemicellulosenentfernung in der Vorhydrolyse. Wird in der Waschstufe zusätzliche Schwefelsäure verwendet, sinkt allerdings auch der Cellulosegehalt von ursprünglich 35,8% auf 31%.

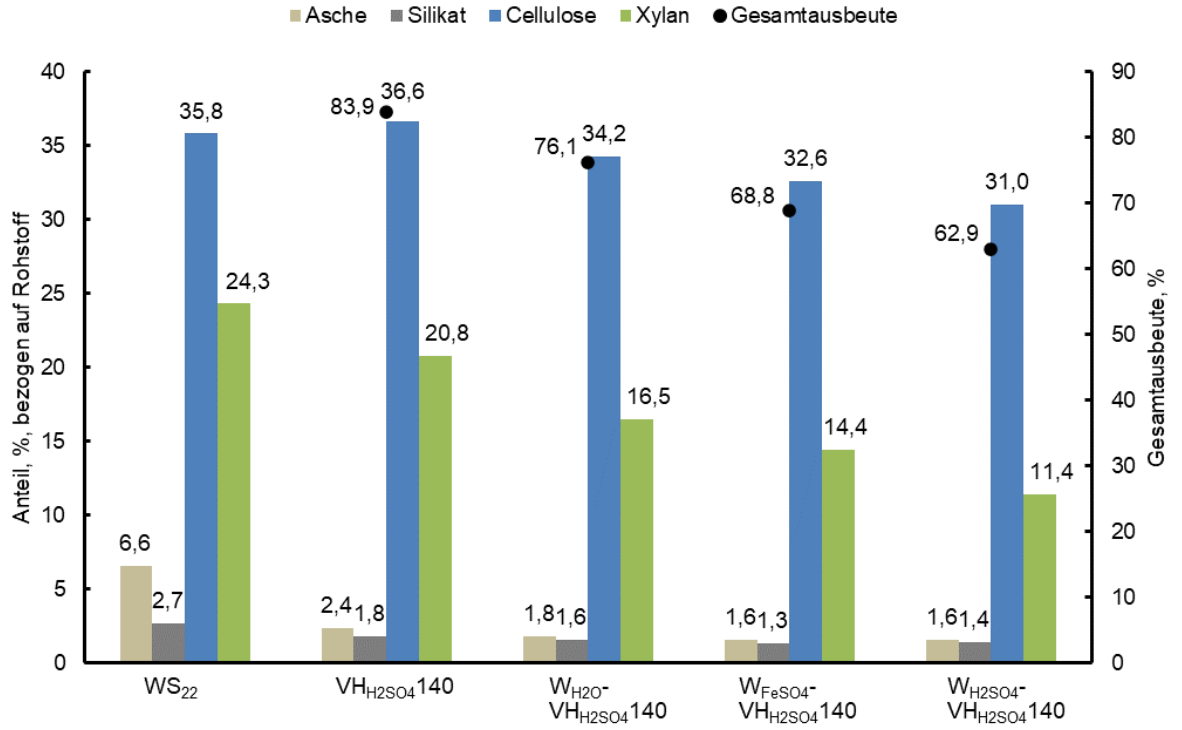



**Abbildung 11. Zusammensetzung des Rohstoffs ($WS_{22}$), der Fasern nach Vorhydrolyse ($VH_{H2SO4}$) sowie nach Wäsche mit unterschiedlichen Chemikalien und Vorhydrolyse.**

Nach der Wäsche und anschließenden Vorhydrolyse wurden die Fasern wie zuvor einem Sodaaufschluss unterzogen. Als Standardbedingungen wurden folgende Parameter festgelegt:

- 5:1 Flottenverhältnis
- 20% NaOH, bezogen auf atro Stroh nach Vorhydrolyse (real: 30%)
- 45 min bei 165 °C

Die Charakterisierung der Zellstoffe ist in Tabelle 6 aufgeführt. Vergleichend sind die Eigenschaften der Zellstoffe aus dem ein- und zweistufigen Prozess mit Vorhydrolyse aufgelistet. Die Resultate ergeben, dass die Wäsche nicht nur den Puffereffekt von Asche erheblich mindert, sondern auch die Delignifizierung fördert. Im Vergleich zu den ein- oder zweistufig erzeugten Zellstoffe zeigen die dreistufig erstellten Zellstoffe deutlich niedrige Kappazahlen von bis zu 5,3, höhere Weißgrade von bis zu 56,6 %ISO und geringe Aschegehalte von bis zu 0,4%. Durch den in Abbildung 11 gezeigten Celluloseabbau während des dreistufigen Aufschlussprozesses, ist eine unerwünschte Abnahme der Gesamtausbeute auf bis zu 27,7% und der Viskosität auf bis zu 450 mL/g zu erkennen. Insbesondere bei der Viskosität ist fragwürdig, ob diese über die anschließende Bleiche auf einem Niveau von 370–440 mL/g gehalten werden kann. Dies sollte in weiteren Aufschlussuntersuchungen, unter Variation der Temperatur und des NaOH-Einsatzes, untersucht und optimiert werden.

**Tabelle 6. Charakterisierung der Faserstoffe aus dem einstufigen, zweistufigen und dreistufigen Sodaprozess.**

| Faserstoff | Soda | Vorhydrolyse-Soda | | Wäsche-Vorhydrolyse-Soda | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Soda_{20}165$ | $VH_{H2O}140$ $Soda_{20}165$ | $VH_{H2SO4}140$ $Soda_{20}165$ | $W_{H2O}$ $VH_{H2SO4}140$ $Soda_{20}165$ | $W_{FeSO4}$ $VH_{H2SO4}140$ $Soda_{20}165$ | $W_{H2SO4}$ $VH_{H2SO4}140$ $Soda_{20}165$ |
| Gesamtausbeute, % | 48,4 | 41,4 | 39,9 | 35,6 | 28,8 | 27,7 |
| Kappazahl | 12,5 | 10,8 | 10,6 | 7,2 | 5,8 | 5,3 |
| Viskosität, mL/g | 820 | 650 | 670 | 650 | 450 | 500 |
| $DP_n$ | 2307 | 1699 | 1768 | 1699 | 1047 | 1203 |
| Weißgrad, %ISO | 35,9 | 36,8 | 40,0 | 46,1 | 54,1 | 56,6 |
| Asche, % | 3,4 | 2,6 | 2,3 | 0,9 | 0,6 | 0,4 |
| Silikat, % | 1,6 | 1,2 | 0,9 | 0,4 | 0,2 | 0,02 |
| Xylan, % | 21,9 | 18,3 | 17,2 | 12,7 | 11,1 | 8,6 |
| Cellulose, % | 69,2 | 71,6 | 72,7 | 75,0 | 83,4 | 83,6 |
| R18, % | n.d | n.d | n.d | 88,8 | 90,5 | 92,4 |
| R10, % | n.d | n.d | n.d | 84,2 | 81,4 | 85,8 |

Aus den Ergebnissen in AP 1 wurde geschlussfolgert, dass die Xylanentfernung maßgeblich durch die NaOH-Konzentration im Aufschluss und weniger durch die Aufschlusstemperatur gesteuert wird. Es wurde angenommen, dass diese Erkenntnis auch auf den dreistufigen Prozess übertragbar ist. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Serie von Sodaaufschlüssen mit dem Weizenstroh durchgeführt, das zuvor der Wäsche und Vorhydrolyse unterzogen worden war. Durch die Auswertung der Gesamtausbeute, des Asche- und Kohlenhydratgehalts nach dem jeweiligen Verfahren, wurde die Kombination von Wäsche mit Wasser und Vorhydrolyse mit Schwefelsäure ($W_{H2O}VH_{H2SO4}$) ausgewählt. Im Anschluss daran wurde 20% bis 28% NaOH (bezogen auf atro Rohstoff) bei 160 °C und 165 °C zugegeben. Der ganze Prozess wurde im 80 L-Reaktor durchgeführt. Weitere Bedingungen sind in der Abbildung 12 dargestellt.

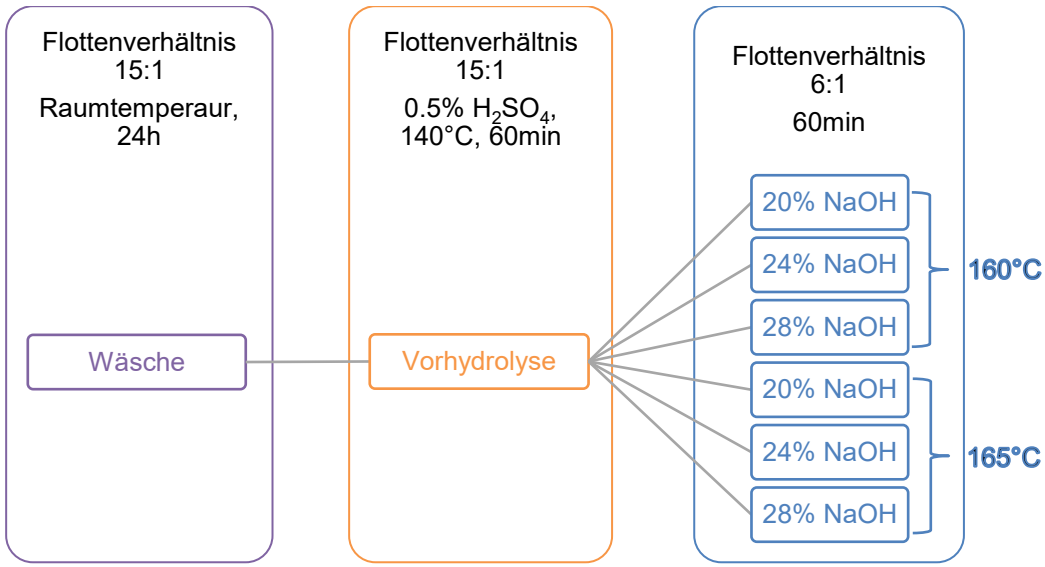



**Abbildung 12. Ablaufdiagramm des dreistufigen Prozesses mit variierenden Sodaaufschlussbedingungen. Die Zugabe der Chemikalien bezieht sich auf Rohstoff ($WS_{23}$).**

Sechs Zellstoffe wurden auf diese Weise hergestellt und charakterisiert. Ausgewählte Eigenschaften sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Alle Zellstoffe wurden mit der Ausbeute von ca. 30% erhalten, was etwas unter der durchschnittlichen Ausbeute von Zellstoffen aus Holz liegt (Bajpai, 2018). Obwohl die Zellstoffe unter verschiedenen Sodabedingungen hergestellt wurden, war die Differenz der Ausbeute der Zellstoffe sehr gering, die Maximale Differenz betrug 3,7 Prozentpunkte. Gleichfalls zeigen die Zellstoffe auch den insignifikant unterschiedlichen Lignin- und Aschegehalt. Man kann davon ausgehen, dass die unterschiedlichen Abbaurate der Kohlenhydrate zur Differenz der Ausbeute führt. Alle Zellstoffe weisen eine niedrige Kappazahl auf, davon sind einige unter 5, welche die Anforderung von der Kappazahl für die Lyocellfasern bereits erfühlen. Dies deutet auch darauf hin, dass die 3-stufigen Zellstoffe bei der Bleiche keinen großen Chemikalieneinsatz zur Delignifizierung brauchen.

**Tabelle 7. Einfluss von Aufschlusstemperatur und NaOH-Einsatz auf die Eigenschaften der Zellstoffe aus dem 3-stufigen Prozess (Ausgangsmaterial: $WS_{23}W_{H2O}VH_{H2SO4}140$).**

| **Zellstoff** | $Soda_{20}160$ | $Soda_{24}160$ | $Soda_{28}160$ | $Soda_{20}165$ | $Soda_{24}165$ | $Soda_{28}165$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gesamtausbeute, % (% Ausbeute Wäsche × Vorhydrolyse × Aufschluss) | 32,0 | 28,3 | 29,5 | 30,1 | 30,0 | 29,0 |
| Weißgrad, %ISO | 50,0 | 54,7 | 57,5 | 51,9 | 55,6 | 59,3 |
| Kappazahl | 6,8 | 5,7 | 4,8 | 5,9 | 4,9 | 4,1 |
| Lignin im Zellstoff, % | 0,9 | 1,1 | 0,6 | 0,4 | 0,6 | 0,9 |
| Xylan im Zellstoff, % | 12,6 | 6,9 | 5,7 | 11,4 | 7,5 | 4,8 |
| Asche im Zellstoff, % | 0,5 | 0,9 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,5 |

In Abbildung 13 sind die Viskositäten und die R18/10-Werte dargestellt. Hier ist auch dargestellt, wie die Bedingungen der Sodaaufschlüsse den Kohlenhydratabbau beeinflussen, da die Lyocell-Herstellung die Anforderung an die Reinheit (α-Cellulosegehalt) und Polymerisationsgrad (Cuen-Viskosität) von Chemiezellstoffen erfordert. Die R18- und R10-Werte spiegeln dabei den Gehalt an α-Cellulose sowie an niedermolekularer Cellulose wider.

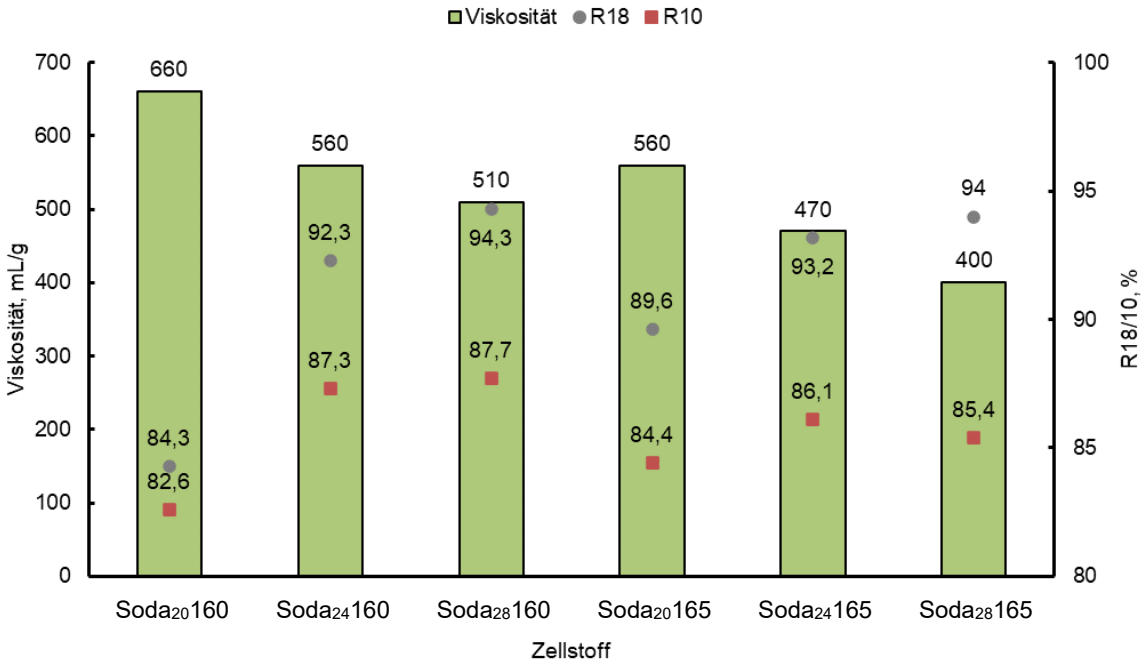



**Abbildung 13. Einfluss von Aufschlusstemperatur und NaOH-Einsatz auf die Viskosität und Alkaliresistenz der Zellstoffe aus dem 3-stufigen Prozess (Ausgangsmaterial: $WS_{23}W_{H2O}VH_{H2SO4}140$)**

Aus der Abbildung ist es deutlich zu sehen, dass die intensiven alkalischen Bedingungen den R18-Wert erhöhen, der in etwa dem α-Cellulosegehalt entspricht. Dagegen weist der R10-Wert ausschließlich auf hochmolekulare Cellulose hin. Das bedeutet, der Unterschied zwischen den beiden Werten ist der niedermolekulare Cellulosegehalt. Dieser Unterschied nimmt unter schärferen Bedingungen zu, was auf einen stärkeren Celluloseabbau und damit verbundenen Viskositätsverlust hinweist. Weil die Viskosität während der nachfolgenden TCF-Bleiche weiter erheblich sinken wird, sind die 3-stufig erzeugten Zellstoffe $Soda_{24}165$ und $Soda_{28}165$ nicht für die Bleiche geeignet. Sie weisen bereits eine sehr niedrige „Start-Viskosität" von 470 bzw. 400 mL/g auf. Es ist wichtig zu betonen, dass die Temperaturen in diesem Fall eine signifikantere Wirkung auf die Reinheit haben. Die 3-stufig erzeugten Zellstoffe $Soda_{24}160$ und $Soda_{20}165$ weisen zwar die gleiche Viskosität auf, dennoch hat der erste einen höheren α-Cellulosegehalt. Bei einer Erhöhung der NaOH-Konzentration um 4% zeigt der Zellstoff bei 160°C ($Soda_{28}160$) eine bessere Viskosität und höhere Reinheit als $Soda_{24}165$. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass bei einer höheren NaOH-Konzentration und einer niedrigeren Temperatur die Zellstoffe dem Celluloseabbau weniger unterzogen werden als bei einer niedrigeren NaOH-Konzentration und höherer Temperatur. Für die Bleiche im anschließenden Arbeitspaket 3 wurden folgende Zellstoffe aus dem 3-stufigen Prozess ausgewählt:

a) $W_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{20}\mathbf{165}$
b) $W_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{28}\mathbf{160}$

### c) Vorfraktionierung des Weizenstrohs als alternative Vorbehandlung (3-stufig)

Obwohl bereits nachgewiesen wurde, dass die Wäsche als Vorbehandlung die Zellstoffqualität erheblich verbessert hat, ist dieses Verfahren nicht ideal für die industrielle Anwendung. Es erfordert in der gegenwärtigen Form einen hohen Wasserverbrauch sowie lange Waschzeiten von bis zu 24 Stunden. Folglich muss entweder die Waschstufe hinsichtlich Verkürzung der Behandlungsdauer und des Wassereinsatz angepasst und optimiert werden oder eine alternative Vorbehandlung gewählt werden. In der Industrie üblich und etabliert ist eine mechanische Vorbehandlung des Strohs in Form einer Siebung bzw. Vorfraktionierung (sog. „Dedusting"; Sandeep et al., 2012).

Eine mechanische Sortierung bzw. Vorfraktionierung, wurde daher intensiv erforscht, um den gleichen wie in der Waschstufe zu erielen. Es wurde Stroh der Charge aus dem Jahr 2024 ($WS_{24}$) verwendet. Bei diesem Verfahren werden anorganische Feinpartikel aussortiert, noch bevor chemische Prozesse stattfinden. Die Siebung erfolgte mit einer Rüttelsiebmaschine (Abbildung 14), die mit einer konstanten Siebfrequenz von 200 Umdrehungen pro Minute (rpm) arbeitete. Die Laufrichtung wurde alle 5 Minuten gewechselt, und die Gesamtdauer einer Siebung betrug jeweils 20 Minuten. Pro Versuch wurden jeweils 150 g Rohstoff eingesetzt.

**Abbildung 14. Rüttelsiebmaschine mit Siebplatten.**

Nach mehreren Versuchen mit verschieden Kombination der Siebgröße, wurde sich auf folgende Trennung festgelegt:

- Gutstoff (Material für Aufschluss und Bleiche): alle Partikel > 2,5 mm
- Rejekt (wird aussortiert und energetisch verwertet): alle Partikel < 2,5 mm

Bei der dieser Trennung erhält man eine Gutstoffausbeute von ca. 91%, d. h. 9% des eingesetzten Strohs werden aussortiert.

Der Aschegehalt des Gutstoffs nach der Vorfraktionierung wurde anschließend bestimmt und ist in Abbildung 15 dargestellt (alle Gehalte beziehen sich auf atro Rohstoff). Zum Vergleich ist der Aschegehalt des Strohs nach der Waschstufe aufgeführt. Deutlich erkennbar ist, dass durch die Vorfraktionierung der Aschegehalt reduziert wurde. Während das ursprüngliche Weizenstroh einen Ascheanteil von 4,7% aufwies, konnten 21,3% der Asche von $WS_{24}$ durch die Fraktionierung entfernt werden. Zum Vergleich wurde der Aschegehalt durch die Wäsche um 50% reduziert, was somit deutlich effizienter war. Ob die Ascheentfernung von 21,3% ausreichend ist, um einen positiven Effekt auf die anschließende Vorhydrolyse zu haben, sollte in weiteren Experimenten überprüft werden.

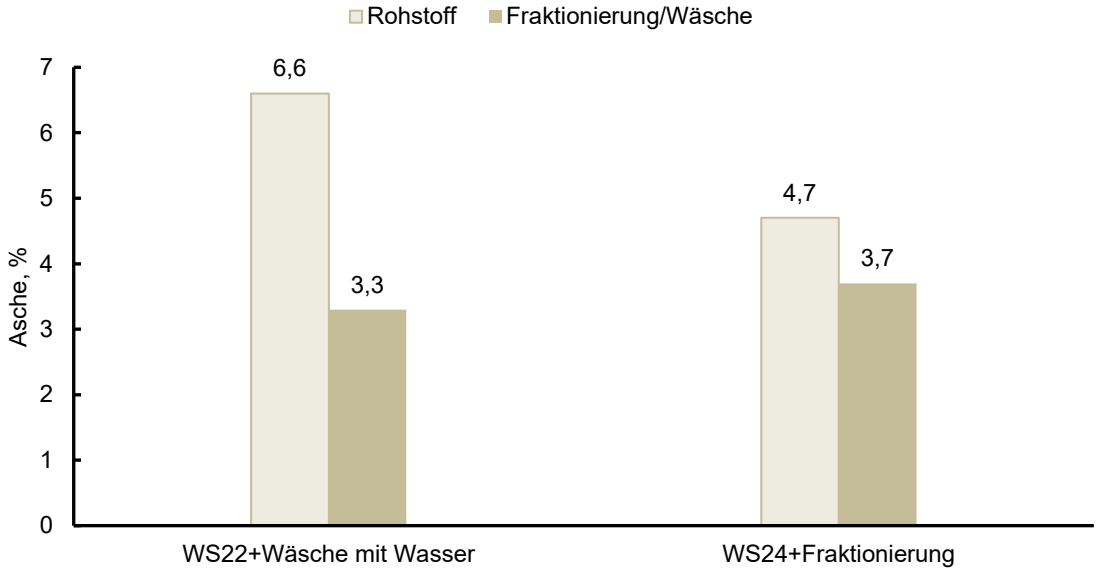



**Abbildung 15. Reduzierung des Aschegehalts im Stroh durch Wäsche ($WS_{22}$ $W_{H2O}$) oder Vorfraktionierung ($WS_{24}$).**

Das vorfraktionierte Stroh wurde anschließend einer Vorhydrolyse unterzogen. Bei diesen Versuchen wurde die Vorhydrolyse im kleineren Maßstab in einem 15 L-Drehreaktor durchgeführt (vgl. Abbildung 16). Bei jedem Vorhydrolyseversuch wurden 400 g atro Stroh eingesetzt. Es wurde jeweils mit Wasser bei 160 °C und mit Schwefelsäure bei 140 °C für eine Stunde vorhydrolysiert. Es wurden zwei Flottenverhältnisse von 15:1 und 6:1 getestet. Das unbehandelte Stroh $WS_{24}$ wurde als Referenz ebenfalls der Vorhydrolyse unterzogen. Nach der Vorhydrolyse wurde das Stroh wie zu vor beschrieben aufgearbeitet.

**Abbildung 16. 15 L-Drehreaktor für die Durchführung der Vorhydrolyse.**

Der Vergleich der chemischen Zusammensetzung nach der Vorhydrolyse (unbehandeltes vs. vorfraktioniertes Stroh) ist in Abbildung 17 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Vorhydrolyse bei der höheren Temperatur von 160 °C hinsichtlich Entfernung der Hemicellulosen deutlich effektiver war. Außerdem ergab sich ein Vorteil, wenn bei einem Flottenverhältnis von 15:1 gearbeitet wurde. Dies bestätigt die bisherigen Ergebnisse zur Vorhydrolyse.

Durch die Vorfraktionierung kann der Xylangehalt im Stroh nach der Vorhydrolyse auf bis zu 15,7% reduziert werden. Ohne Vorfraktionierung liegt dieser Wert bei 18,3%, d. h. um knapp 3 Punkte höher. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Vorfraktionierung einen positiven Effekt auf die anschließende Vorhydrolyse hinsichtlich der Hemicellulosenentfernung hat. Allerdings wird es schwierig werden, den Hemicellulosengehalt über Aufschluss und Bleiche von 18,3% auf unter 5% zu senken.

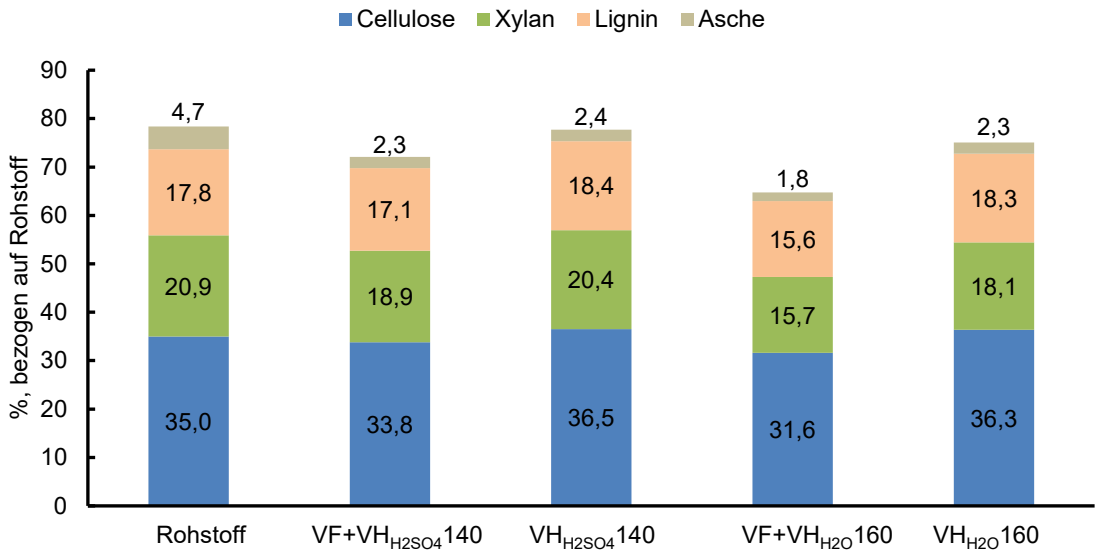



**Abbildung 17. Chemische Zusammensetzung des Rohstoffs (WS24), des Strohs nach Vorhydrolyse (VH) und nach Vorfraktionierung und Vorhydrolyse (VF + VH).**

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Werten, die nach einer Waschstufe + Vorhydrolyse ermittelt wurden, zeigt sich deutlich, dass die Waschstufe einen größeren, positiven Effekt auf die Vorhydrolyse hat. Wie in Abbildung 17 zu sehen, können durch die Kombination aus Wäsche und Vorhydrolyse bis zu 47% der im Stroh enthaltenen Hemicellulosen entfernt und der Gehalt im Stroh auf bis zu 11,4% gesenkt werden. Um die Vorfraktionierung zu verbessern, kann überlegt werden, die Trennung von Gutstoff und Rejekt anders zu wählen, zum Beispiel auf Gutstoff = alle Partikel > 3 mm und Rejekt = alle Partikel < 3mm. Dadurch würde natürlich der Rejektanteil größer werden. Wenn aber so noch mehr Aschepartikel aus dem Stroh entfernt werden können, ist der positive Effekt auf die Vorhydrolyse vielleicht auch größer. Alternativ bleibt weiterhin zu überlegen die an sich sehr effektive Waschstufe zu optimieren und industriell umsetzbar zu machen. Eine Möglichkeit wäre die lange Verweilzeit von 24 Std. zu reduzieren und diese z. B. durch Erhöhung der Temperatur zu kompensieren.

### Arbeitspaket 3: Modifizierung der Parameter bei der Zellstoffbleiche

#### a) Bleiche der einstufigen Sodazellstoffe

Aus Arbeitspaket 1 wurde zunächst ein Zellstoff (Soda$_{28}$160; WS$_{23}$) für die Bleichuntersuchungen ausgewählt. Für die Auswahl der Stufen der TCF-Bleichsequenz wurde die Vorgaben aus dem Produktionswerk der Fa. JRS in Ungarn (Dunacell Dunaújváros) sowie die Erfahrungen aus dem Vorläuferprojekt („HeSpeRoh“) berücksichtigt. Der Soda-Weizenstrohzellstoff wurde zunächst einer Sauerstoffbleiche (O-Stufe) und anschließend einer sauren Wäsche (A-Stufe) unterzogen. Die O-Stufe wurde im zuvor beschriebenen 15 L-Drehreaktor und die A-Stufe in einem PE-Beutel im Wasserschüttelbad durchgeführt. Die Bleichbedingungen und die Zellstoffeigenschaften vor und nach den Bleichstufen sind in Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8. Zellstoffeigenschaften nach O- und A-Stufe.**

| Zielgröße | Zellstoff ungebleicht* | nach O-Stufe** | nach A-Stufe*** |
|---|---|---|---|
| Zellstoffausbeute, % | 40,3 | 39,6 | 38,2 |
| Weißgrad, %ISO | 46,0 | 50,8 | 52,1 |
| Kappazahl | 9,0 | 5,5 | 5,5 |
| Cuen-Viskosität, mL/g | 803 | 740 | 810 |
| Asche, % | 3,1 | n. b. | 0,6 |
| Eisen, ppm | 91 | n. b. | 17 |
| Calcium \| Magnesium, ppm | 3.838 \| 2.190 | n. b. | 41 \| 18 |

* Aufschlussbedingungen: 2 kg atro Stroh, 5:1 Flotte, 28% NaOH, 160 °C, 45 min. Rohstoff: $WS_{23}$.
** Bedingungen O-Stufe: 400 g atro Zellstoff, 10% Stoffdichte, 0,3% $MgSO_4$, 3% NaOH, 6 bar $O_2$, 90 °C, 60 min.
*** Bedingungen A-Stufe: 3% Stoffdichte, 3,9% $H_2SO_4$ (pH 2,0), 60 °C, 60 min.

Durch die O-Stufe konnte die Kappazahl des Zellstoffs um 39% gesenkt und der Weißgrad gleichzeitig leicht angehoben werden. Die Cuen-Viskosität sank um 60 Einheiten. In der A-Stufe sollte der Asche- und dabei insbesondere der Gehalt an Metallionen (Eisen, Calcium, Magnesium) deutlich reduziert werden, um den Anforderungen an einen Chemiezellstoff für die Umwandlung zu Lyocellfasern gerecht zu werden. Dies konnte erfolgreich umgesetzt werden. Der Aschegehalt konnte auf 0,6% und die Gehalte an Calcium und Magnesium bereits deutlich unter den Richtwert von 100 ppm gesenkt werden. Lediglich der Gehalt an Eisenionen lag mit 17 ppm noch leicht über dem Richtwert von 10 ppm.

Die TCF-Bleiche sollte dann mit zwei Peroxid-Stufen abgeschlossen werden. Diese wurden wie zuvor in PE-Beuteln in Wasserschüttelbädern durchgeführt. Aus dem Vorläuferprojekt „HeSpeRoh“ war bekannt, dass eine Peroxidbleiche im sauren pH-Bereich ($P_A$-Stufe) vorteilhaft ist, wenn die Cuen-Viskosität weiter gesenkt bzw. in einem definierten Bereich einstellt werden soll. Zusätzlich kann durch eine $P_A$-Stufe der Zellstoff weiter delignifiziert und der Weißgrad angehoben werden. Diese Vorerfahrungen konnten bestätigt werden. Nach umfangreicher Untersuchung und Optimierung, wurde die Cuen-Viskosität des Zellstoffs durch die $P_A$-Stufe um 130 Einheiten auf 680 mL/g gesenkt, der Weißgrad um 4 Punkte auf 56,4 %ISO erhöht. Lediglich die Kappazahl blieb unverändert bei 5,6. Die Bedingungen und Ergebnisse der $P_A$- und abschließenden P-Stufe sind in Tabelle 9 dargestellt.

**Tabelle 9. Zellstoffeigenschaften nach P-Stufen (Ausgangsstoff: $WS_{23}$–$Soda_{28}$160–O–A).**

| Zielgröße | nach $P_A$-Stufe* | nach P-Stufe** |
|---|---|---|
| Zellstoffausbeute, % | 38,2 | 37,5 |
| Weißgrad, %ISO | 56,4 | 80,2 |
| Kappazahl | 5,6 | 3,3 |
| Cuen-Viskosität, mL/g | 680 | 520 |
| Asche, % | n. b. | 0,5 |
| Eisen, ppm | n. b. | 43 |
| Calcium \| Magnesium, ppm | n. b. | 865 \| 338 |

* Bedingungen $P_A$-Stufe: 7% Stoffdichte, 0,24% $H_2SO_4$ (pH 2,5), 2% $H_2O_2$, 70 °C, 120 min.
** Bedingungen P-Stufe: 10% Stoffdichte, 0,3% $MgSO_4$, 2% NaOH, 3% $H_2O_2$, 90 °C, 120 min.

Ziel der abschließenden P-Stufe war es, den Zielweißgrad von 80 %ISO zu erreichen. Der gebleichte Zellstoff sollte zudem eine Kappazahl von <5, eine Cuen-Viskosität im Bereich von 370–440 mL/g und einen Hemicellulosengehalt von < 8% (α-Cellulosegehalt > 92%) aufweisen. Der Eisengehalt sollte < 10 ppm und die Gehalte an Calcium- und Magnesiumionen sollten < 100 ppm liegen. Hierfür wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm erstellt, in dem die Parameter $H_2O_2$-Einsatz sowie Bleichtemperatur und -dauer variiert wurden. Daraus ergab sich eine zunächst „optimale“ Parameterkonfiguration, wie sie in Tabelle 9 dargestellt ist. Während der Zielweißgrad und die Zielkappazahl erreicht wurden, lag die Cuen-Viskosität noch um 80 Einheiten über dem gewünschten Zielbereich. Die Gehalte an Eisen, Calcium und Magnesium stiegen überraschenderweise nach den P-Stufen wieder an und lagen deutlich über den Zielwerten. Für den Anstieg an Magnesiumionen kann die Verwendung von Magnesiumsulfat in der P-Stufe verantwortlich sein. Der Anstieg an Eisen und Calciumionen muss aber durch andere Quellen begründet sein. Großer Optimierungsbedarf bestand auch hinsichtlich des Gehalts an Hemicellulosen. Dieser lag nach der P-Stufe noch bei ca. 18% und somit deutlich über dem Zielwert von < 8%.

In der Literatur wird als Nachbehandlung von Papierzellstoffen zur Verwendung als Chemiezellstoff die sog. Kaltalkaliextraktion bzw. -veredelung (CCE-Stufe) beschrieben. Diese kann entweder ans Ende einer Bleichsequenz gestellt oder aber auch in die Bleiche integriert werden. Charakteristische Merkmale einer CCE-Stufe sind das Arbeiten bei niedrigen Stoffdichten von meist 5% und niedrigen Temperaturen von < 35 °C sowie hohe Einsätze an NaOH (z. B. 12% NaOH-Konzentration in der Bleichflotte entspricht einem NaOH-Einsatz von 240%, bezogen auf Zellstoff). Den Projektteilnehmern an der Universität Hamburg und bei JRS sind keine Studien bekannt, in denen Weizenstrohzellstoff einer Kaltalkaliextraktion unterzogen wurde. Somit hatten die Untersuchungen auch einen absoluten Neuigkeitswert.

Zunächst sollte die Effektivität der CCE-Stufe, anhand des gebleichten Zellstoffs (O–A–$P_A$–P) und unter „Standardbedingungen“ (5% Stoffdichte, 12% NaOH-Konzentration, 35 °C, 30 min) überprüft werden. Es zeigte sich, dass über die CCE-Stufe bis zu 85% der Hemicellulosen im Zellstoff entfernt wurden und somit der Hemicellulosengehalt auf < 3% gesenkt werden konnte. Auf Basis dieser vielversprechenden Ergebnisse wurden die Bedingungen in der CCE-Stufe angepasst. Zunächst wurde die Stoffdichte auf 15% angehoben. Dadurch verringert sich der NaOH-Einsatz erheblich, nämlich von 240 auf 80% (bezogen auf Zellstoff). Es zeigte sich, dass die CCE-Stufe, anders als in der Literatur beschrieben, auch bei 15% Stoffdichte noch ausreichend effektiv ist und Hemicellulosengehalte von < 5% möglich sind. Somit war ein weiteres Projekt(teil)ziel erreicht, nämlich den Gehalt an Hemicellulosen im Zellstoff auf < 8% (α-Cellulosegehalt > 92%) zu senken.

Die Zellstoffe aus der CCE-Stufe wurden abschließend noch einer weiteren sauren Wäsche ($A_2$-Stufe) unterzogen, um den Gehalt an Metallionen möglichst in den gewünschten Zielbereich zu bringen. Die Bedingungen in der $A_2$-Stufe wurden identisch zur ersten sauren Wäsche gewählt. So konnte der Aschegehalt auf bis zu 0,2% gesenkt werden. Auch der Gehalt an Metallionen wurde deutlich reduziert. Calcium- und Magnesiumionen lagen bei 11 und 8 ppm. Der Gehalt an Eisenionen konnte auch reduziert werden, lag aber mit 38 ppm noch über dem Zielwert von 10 ppm. Hier musste also noch nachgebessert werden. Die Cuen-Viskosität des Zellstoffs nach CCE- und $A_2$-Stufe lag bei 570 mL/g und war somit noch um 130 Einheiten zu hoch. Auch hier galt es in weiteren Untersuchungen nachzubessern. Nach Rücksprache mit dem Projektpartner JRS und Vertretern aus dem Produktionswerk in Ungarn (Dunacell Dunaújváros) wurden folgende Punkte angesprochen, die bei einer Umsetzung der Bleiche im Industriemaßstab relevant sind:

- *Effizienz der Wäsche und Entwässerung:*
  Die Effizienz der Entwässerung im Labor ist vermutlich höher als im industriellen Prozess. Es gilt also zu berücksichtigen, dass im industriellen Prozess durch ein sog. „carry-over“ Aufschluss- und Bleichchemikalien sowie gelöste Komponenten (Lignin) in die jeweils nächste Behandlungsstufe übertragen werden und schlimmstenfalls stören könnten.
- *Kaltalkaliextraktion (CCE-Stufe):*
  Eine Umsetzung der Kaltalkaliextraktion im industriellen Prozess ist nicht möglich, weil Temperaturen von < 40 °C nur durch eine zusätzliche Kühlung möglich wären. Außerdem soll überprüft werden, ob der NaOH-Einsatz in dieser Stufe noch reduziert werden kann.

Folgende Lösungsansätze wurden definiert und sollten dann untersucht werden:

- Berücksichtigung der vorgegebenen Angaben zum (Frisch)wassereinsatz im Prozess, vor allem in der Bleiche
- Modifizierung der Bleichsequenz:
  - Vorziehen der Kaltalkaliextraktion (CCE-Stufe) hinter die O-Stufe
  - Sukzessive Erhöhung der Temperatur in der CCE-Stufe:
    CCE: 35 °C → CE: 60 °C → HCE: 90 °C
  - Parallel Verringerung der NaOH-Einsatzmenge (12% → 8% → 4% NaOH-Konzentration)
  - $P_A$-Stufe ersetzt saure Wäsche (A-Stufe) durch Anpassung des pH-Werts auf 2,0
  - P-Stufe intensivieren durch Erhöhung der Temperatur

Durch diese Modifizierung kann die Bleiche, inklusive Alkaliextraktion, auf 4 Stufen beschränkt werden. Die aktuelle Bleichsequenz im Produktionswerk Dunacell hat 5 Stufen (O–$P_1$–A–$P_O$–$P_2$). Um den Zellstoff abschließend noch einmal aufzureinigen (insbesondere Reduzierung des Gehalts an Metallionen), sollte die $P_2$-Stufe in eine saure Waschstufe (A) umgewandelt werden. Daraus ergibt sich die modifizierte Sequenz O–CE–$P_A$–P–A.

Die weitere Modifizierung der Bleichsequenz wurde mit einem Sodazellstoff vorgenommen, der unter angepassten Bedingungen (24% statt 28% NaOH; siehe AP 1) hergestellt wurde. Es zeigte sich, dass sich die Zellstoffeigenschaften durch den verringerten Laugeneinsatz nur geringfügig verändern. Die Zellstoffausbeute nahm um 1,7%, der Weißgrad um 1,4 Punkte, die Kappazahl um 0,6 und die Cuen-Viskosität um 47 Einheiten zu. Der Hemicellulosengehalt nahm um 3,4% zu. Dem Aufschluss schloss sich eine O-Stufe, unter den zuvor genannten Bedingungen, an. Hierdurch konnte der Zellstoff weiter delignifiziert werden, was auch einen Anstieg im Weißgrad mit sich brachte.

Die anschließende $P_A$-Stufe sollte die saure Wäsche (A-Stufe) ersetzen. Hierfür wurde der pH-Wert in der $P_A$-Stufe auf 2,0 gesenkt. Auch dies konnte erfolgreich umsetzt werden. Der Aschegehalt im Zellstoff sank auf 0,8%, die Gehalte an Metallionen auf 92 ppm (Eisen), 124 (Calcium) und 61 ppm (Magnesium). Zusätzlich war es möglich mit der $P_A$-Stufe die Viskosität gezielt einzustellen, sodass am Ende der Bleiche das Zielfenster der Cuen-Viskosität von 370–440 mL/g eingehalten werden kann.

Die Alkaliextraktion sollte dann alternativ, mit angepassten Bedingungen und im Anschluss an die O-Stufe, untersucht werden. Hierfür wurden zwei Temperaturstufen (60 und 90 °C) und zwei NaOH-Stufen (8 und 4% NaOH-Konzentration) gewählt. Es zeigte sich, dass durch das Vorziehen der Alkaliextraktion der Zellstoff auch weiter delignifiziert und der Weißgrad verbessert werden kann. Hemicellulosengehalt und R18-Wert änderten sich wie folgt:

**Tabelle 10. Zellstoffeigenschaften nach Modifizierung der CE-Stufen (Ausgangsstoff: $WS_{23}$–$Soda_{24}$160–O).**

| **Temperatur, °C** | **60 °C** | | **90 °C** | |
|---|---|---|---|---|
| **NaOH-Konzentration, %** | **8%** | **4%** | **8%** | **4%** |
| Hemicellulosengehalt, % | 7,8 | 12,6 | 7,3 | 12,7 |
| R18-Wert, % | 90,9 | 86,8 | 89,4 | 85,4 |

* konstante Bedingungen CE-Stufe: 15% Stoffdichte, 30 min.

Wie in Tabelle 10 zu erkennen ist, führt die Verringerung der NaOH-Einsatzmenge zu einer nicht ausreichenden Entfernung der Hemicellulosen. Diese konnte bis auf einen Wert von maximal 7,3% reduziert werden. Die gemessenen R18-Werte zeigen, dass der gewünschte Wert von 92% noch nicht erreicht werden konnte. Eine Erhöhung der Temperatur in der Alkaliextraktion von 35 auf 60 °C scheint möglich bzw. zielführend, auch wenn die weitere Erhöhung auf 90 °C keinen zusätzlichen positiven Effekt brachte. Eine NaOH-Konzentration von 4% scheint nicht ausreichend zu sein.

Diese Zellstoffe wurden dann anschließend weiter gebleicht, mit einer $P_A$- und abschließenden P-Stufe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt. Es zeigte sich, dass die unterschiedlichen Bedingungen in der Alkaliextraktionen nur geringfügig Einfluss auf die finalen Zellstoffeigenschaften nach der Bleiche haben. Der Weißgrad lag zwischen 80,4 und 83,8 %ISO, Die Kappazahl lag zwischen 2,2 und 2,7 und die Cuen-Viskosität lag zwischen 300 und 360 mL/g. Dies zeigte deutlich, dass durch die weitestgehende Entfernung der Hemicellulosen vor den P-Bleichstufen, die Cellulose anfällig für den oxidativen Abbau wird und dementsprechend die Cuen-Viskositäten deutlich abfallen und nicht mehr im gewünschten Zielbereich von 370–440 mL/g liegen.

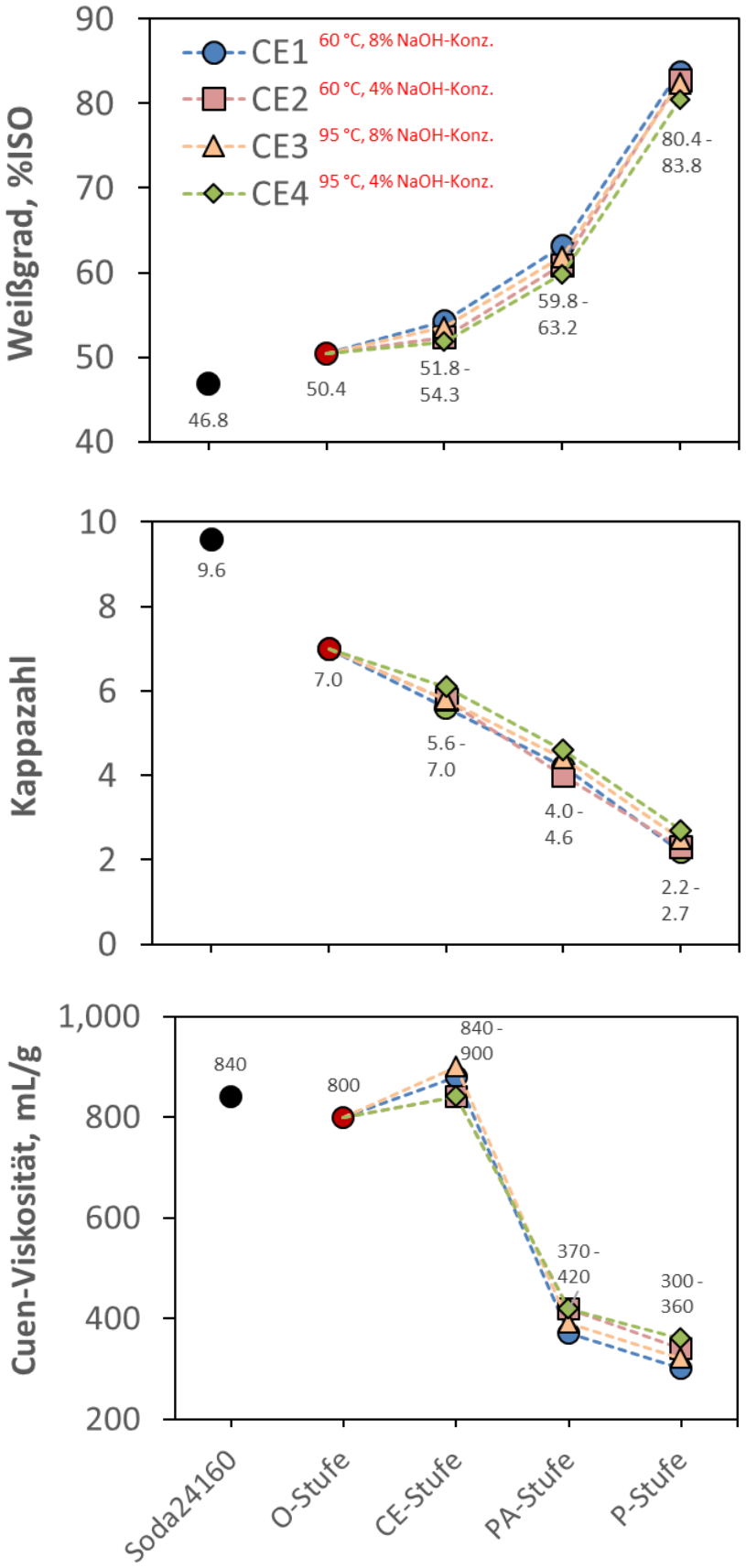



**Abbildung 18. Entwicklung der Zellstoffeigenschaften über Aufschluss u. Bleiche in Abhängigkeit von der gewählten CE-Stufe.**

Im Anschluss an diese Experimente wurde die Optimierung der Bedingungen der Alkaliextraktion fortgeführt. Hierfür wurde die NaOH-Konzentration bei 60 °C auf 12% angehoben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

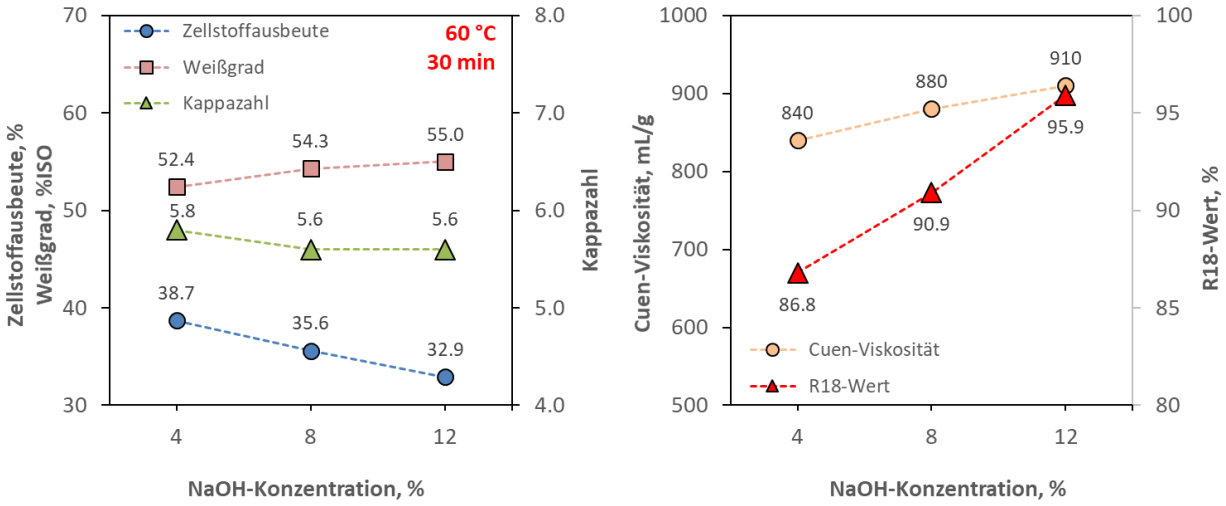



**Abbildung 19. Zellstoffeigenschaften nach angepasster Alkaliextraktion (NaOH-Reihe).**

Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die gewünschten R18-Werte von > 92% erreicht werden können. Da sich der Verlauf des R18-Wertes in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration relativ linear darstellte, wurde angenommen, dass eine NaOH-Konzentration von 9% bereits ausreichen sollte, um den gewünschten R18-Wert zu erzielen. Anschließend wurde die Verweilzeit in der Alkaliextraktion angepasst, d. h. schrittweise von 30 auf 60 und 90 min erhöht, die Temperatur bei 60 °C und die NaOH-Konzentration bei 8% festgelegt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

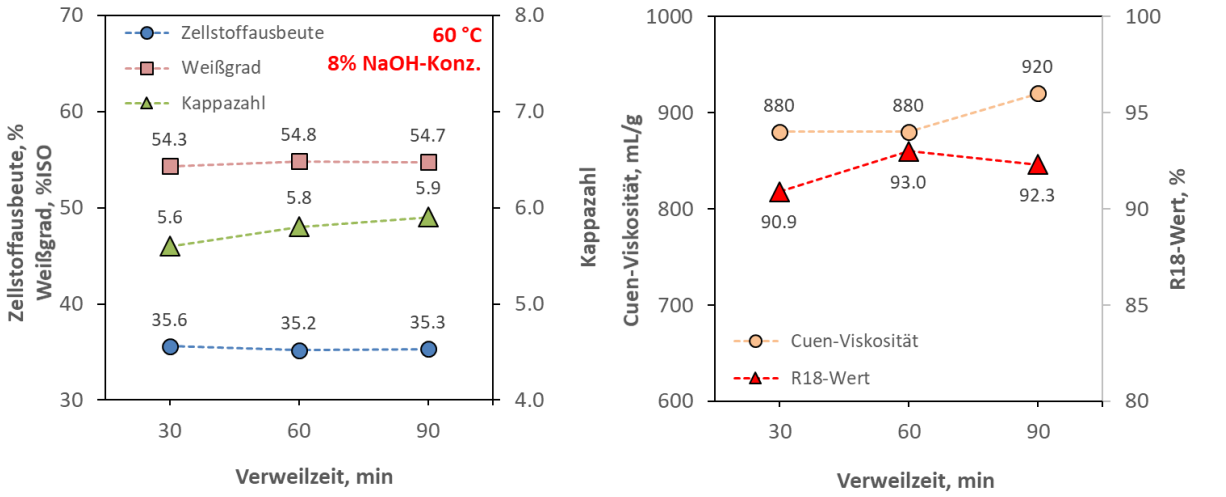



**Abbildung 20. Zellstoffeigenschaften nach angepasster Alkaliextraktion (Zeitreihe).**

Es zeigte sich, dass durch die Verlängerung der Verweilzeit auf 60 min eine NaOH-Konzentration von 8% ausreicht, um einen R18-Wert von > 92% zu erzielen. Gleichzeitig konnte kein signifikanter Einfluss der Verweilzeit auf die Zellstoffeigenschaften Weißgrad und Kappazahl sowie die Ausbeute festgestellt werden. Somit blieb festzuhalten, dass die Alkaliextraktion bei einer Temperatur von 60 °C umsetzbar ist und bereits eine 8% NaOH-Konzentration ausreicht, um den gewünschten R18-Wert von > 92% zu erreichen. Die Verringerung der NaOH-Konzentration von 12 auf 8% entspricht einer Verringerung der NaOH-Einsatzmenge (bezogen auf Zellstoff) von 80% auf 53%. Diese enormen Einsparungen gegenüber den in der Literatur genannten Werten erleichtern die Umsetzung einer Alkaliextraktion im industriellen Maßstab bzw. machen sie überhaupt erst möglich. Das Konzept einer Rückführung des Filtrats aus der Alkaliextraktion in die Sodakochung ist nämlich nur dann möglich, wenn die NaOH-Konzentration im Filtrat zur NaOH-Konzentration bzw. -Einsatzmenge in der Kochung passt. Gleiches gilt für die Anpassung der Stoffdichte in der Alkaliextraktion. Bei 15% Stoffdichte kann das Filtrat in der Kochung genutzt und ggfs. noch weiter verdünnt werden. Bei 5% Stoffdichte ist das nicht mehr möglich.

Der Zellstoff aus der Alkaliextraktion bei 60 °C und 60 min, mit 8% NaOH-Konzentration, wurde für die anschließende $P_A$-Stufe verwendet. Hier sollte über die Anpassung von Verweilzeit und Temperatur eine gezielte Einstellung der Cuen-Viskosität erreicht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt.

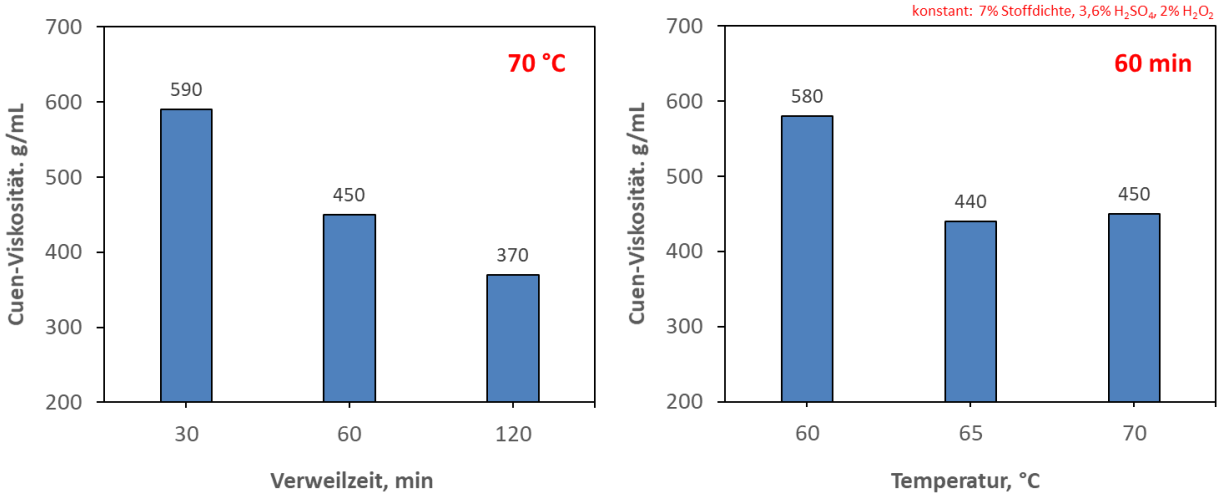



**Abbildung 21. Zellstoffeigenschaften nach angepasster $P_A$-Stufe; Einfluss von Verweilzeit und Temperatur auf die Cuen-Viskosität.**

Es zeigte sich, dass über die Verweilzeit und/oder Temperatur in der $P_A$-Stufe die Cuen-Viskosität präzise auf den gewünschten Zielbereich eingestellt werden kann. Für die abschließende P-Stufe wurde der Zellstoff aus dem Versuch bei 65 °C und 60 min verwendet. Die Bedingungen der P-Stufe blieben unverändert. Lediglich die Temperatur wurde auf 100 °C erhöht. Abschließend wurde der Zellstoff einer sauren Wäsche unterzogen. Das finale Eigenschaftsprofil des Zellstoffs stellte sich wie folgt dar:

- Aufschluss: 1-stufig; 24% NaOH, 160 °C, 45 min
- Bleiche: 5-stufig; O–CE–$P_A$–P–A
- Zellstoffausbeute: 33% (bezogen auf Rohstoff)
- Weißgrad: 85 %ISO
- Kappazahl: 2
- Cuen-Viskosität: 370 mL/g
- Glucose/Cellulose: 94%
- Xylose/Hemis: 5%
- R18-Wert: 94%
- Aschegehalt: 0,2%
- Metallionen: **Fe** **247 ppm**
  Ca 67 ppm
  Mg 41 ppm

Der hergestellte gebleichte Weizenstrohzellstoff entsprach somit dem Anforderungsprofil für die Umsetzung zu Lyocellfasern. Lediglich der Eisengehalt (rot markiert) war unerwartet hoch.

Nach erneuter Rücksprache und Austausch mit dem Projektpartner JRS sowie Mitarbeitern aus dem Produktionswerk Dunacell wurden die Aufschlussbedingungen noch einmal angepasst, um eine industrielle Umsetzung zu gewährleisten (siehe Arbeitspaket 1). Außerdem wurde eine neue Strohcharge aus dem Jahr 2024 ($WS_{24}$) verwendet. Das Flottenverhältnis wurde von 5:1 auf 3,5:1 herabgesenkt. Die Aufschlussdauer wurde von 45 auf 30 min verkürzt, um die Ziel-Tagesproduktion im Werk bei 90 t/Tag zu halten. Um den Delignifizierungsgrad über den Aufschluss aufrechtzuerhalten, wurde die Aufschlusstemperatur von 160 °C auf 170 °C angehoben (Ziel-Kappazahl < 10). Die Ergebnisse zeigten, dass ein Aufschluss unter diesen Bedingungen generell möglich ist und auch eine Kappazahl von unter 10 erreicht werden kann. Lediglich der Weißgrad lag mit 39,1 %ISO niedriger, was aber auch durch den Wechsel der Strohcharge ($WS_{23} \rightarrow WS_{24}$) bedingt sein kann. In jedem Fall musste die Bleiche an die veränderten Aufschlussbedingungen angepasst werden.

In der anschließenden O-Stufe sollte zunächst untersucht werden, ob statt 3% NaOH- auch 2% NaOH-Einsatz verwendet werden können. Hintergrund war der, dass im Produktionswerk Dunacell mehr Alkali im Zellstoff nach dem Aufschluss verbleibt (sog. „carry-over“ durch eingeschränkte Wascheffizienz) und somit wiederum weniger NaOH in der O-Stufe verwendet werden muss. Es zeigte sich aber, dass im Labor ein NaOH-Einsatz von 3% notwendig ist, um den pH-Wert in der O-Stufe im Bereich von 12 zu halten und eine ausreichende Delignifizierung zu ermöglichen. Da im Labor nach dem Aufschluss intensiver und effizienter gewaschen werden kann, ergibt sich weniger alkalisches carry-over. Die Empfehlung für den industriellen Prozess bleibt davon aber unbetroffen, d. h. dort kann weiter mit 2% NaOH-Einsatz oder weniger gearbeitet werden. Der Sauerstoffdruck in der O-Stufe wurde ebenfalls leicht angepasst und von 6 bar auf 5 bar reduziert. Um die Delignifizierung in der O-Stufe zu maximieren, wurde die Verweilzeit von 60 min auf 90 min erhöht. Auf den Einsatz von $MgSO_4$ sollte in der O-Stufe verzichtet werden. Somit wurde die O-Stufe streng nach den Vorgaben aus dem Produktionswerk Dunacell durchgeführt. Die Zellstoffeigenschaften sind in Tabelle 11 dargestellt und werden mit den Werten vor der Anpassung verglichen.

**Tabelle 11. Vergleich der Zellstoffeigenschaften nach Aufschluss und O-Stufe für das Optimum im Labor (links) und die für das Produktionswerk Dunacell angepassten Reaktionsbedingungen.**

| **Aufschlussbedingungen** | **5:1, 24% NaOH, 160 °C, 45 min** | **3,5:1, 24% NaOH, 170 °C, 30 min** |
|---|---|---|
| **Bleichbedingungen** | **0,3% $MgSO_4$, 3% NaOH, 6 bar $O_2$, 90 °C, 60 min** | **- 3% NaOH, 5 bar $O_2$, 90 °C, 90 min** |
| **Zellstoffausbeute, %*** | 40,8 | 41,6 |
| **Weißgrad, %ISO** | 50,4 | 49,3 |
| **Kappazahl** | 7,0 | 6,4 |
| **Cuen-Viskosität, mL/g** | 800 | 710 |
| **Xylose, %**** | 17,9 | 19,2 |
| **Asche, %**** | 3,4 | 3,3 |

* bezogen auf atro Rohstoff.
** bezogen auf atro Zellstoff.

Es zeigte sich, dass der Zellstoff nach der O-Stufe (unter angepassten Bedingungen) 10 Weißgradpunkte gutmachen konnte und nun auf einem ähnlichen Niveau liegt wie vor Anpassung der Aufschluss- und Bleichbedingungen. Die Kappazahl sank auf 6,4. Der Gehalt an Hemicellulosen bzw. Xylose ist nach der O-Stufe mit 19,2% noch sehr hoch. Dieser Wert sollte in der nachfolgenden Alkaliextraktion (CE-Stufe) möglichst weit reduziert werden. Die CE-Stufe musste nach Rücksprache mit Mitarbeitern aus dem Produktionswerk Dunacell ebenfalls noch einmal angepasst werden. So sollte die Stoffdichte in der CE-Stufe von 15% auf 9% herabgesenkt werden. Da dies mit einem erheblichen Anstieg des NaOH-Einsatzes (bei gleichbleibender Konzentration im Bleichansatz) verbunden ist, sollte erneut überprüft werden, ob der NaOH-Einsatz bei gleichzeitiger Verlängerung der Behandlungsdauer durch Reduzierung der Konzentration von 8 auf 6% verringert werden kann. Daraus ergab sich folgendes, in Tabelle 12 dargestelltes Setting.

**Tabelle 12. Einfluss von Stoffdichte, NaOH-Konzentration und Verweilzeit auf die Zellstoffeigenschaften nach angepasster CE-Stufe.**

| **Bedingungen:** | | | |
|---|---|---|---|
| Stoffdichte, % | 15 | **9** | **9** |
| NaOH-Konzentration, % | 8 | 8 | **6** |
| Verweilzeit bei 60 °C, min | 60 | **120** | **120** |
| **Zellstoffausbeute, %*** | 35,2 | 35,0 | 36,7 |
| **Weißgrad, %ISO** | 54,8 | 54,3 | 52,5 |
| **Kappazahl** | 5,8 | 5,2 | 5,4 |
| **Cuen-Viskosität, mL/g** | 880 | 750 | 760 |
| **R18-Wert, %**** | 93,0 | 91,6 | 86,7 |

* bezogen auf atro Rohstoff.($WS_{24}$).
** bezogen auf atro Zellstoff.

Bedingt durch den höheren Ausgangsgehalt an Hemicellulosen war fraglich, ob eine NaOH-Konzentration von 8% noch ausreichend ist, um den R18-Wert (resp. α-Cellulosegehalt) in den Bereich von 92% einzustellen. Das Herabsenken der Stoffdichte in der CE-Stufe auf 9% wird hierbei als wenig kritisch angesehen. Es zeigte sich, dass unter den angepassten Bedingungen und bei einer NaOH-Konzentration von 8% eine ausreichende Entfernung der Hemicellulosen stattfinden kann, was sich an einem R18-Wert von knapp 92% widerspiegelt. Es sei an dieser Stelle aber noch einmal darauf hingewiesen, dass das Herabsenken der Stoffdichte in der CE-Stufe mit einem erheblichen Anstieg im NaOH-Einsatz verbunden ist. So beträgt der NaOH-Einsatz bei einer Stoffdichte von 15% und 8% NaOH-Konzentration im Bleichansatz 53%, bezogen auf atro Zellstoff. Bei einer Stoffdichte von 9% steigt der NaOH-Einsatz bei sonst gleichbleibenden Bedingungen auf 89% an. Wird die NaOH-Konzentration von 8 auf 6% verringert (siehe Tabelle 12), sinkt der R18-Wert auf 86,7%, d. h. es werden deutlich weniger Hemicellulosen entfernt. Daher wurde beschlossen, den erzeugten Zellstoff mit 8% NaOH-Konzentration für die nachfolgenden Bleichstufen zu verwenden (rote Umrahmung).

Die nachfolgende $P_A$-Stufe musste ebenfalls erneut angepasst werden. Aufgrund der Prozessauslegung im Produktionswerk Dunacell ist für diese Stufe eine Verweilzeit von mindestens 220 min vorgesehen. Zuvor wurde die $P_A$-Stufe dahingehend optimiert, über die Verweilzeit die gewünschte Cuen-Viskosität zu erreichen. Das optimale Ergebnis wurde bei einer Verweilzeit von 60 min und einer Bleichtemperatur von 65 °C erzielt (vgl. Abbildung 21). Wird nun eine deutlich längere Verweilzeit gefordert, müssen die anderen Parameter (Bleichtemperatur, pH-Wert, $H_2O_2$-Einsatz) entsprechend angepasst werden, um die Cuen-Viskosität nicht zu weit zu reduzieren. In einem umfangreichen Versuchsplan wurde die $P_A$-Stufe erneut optimiert. Ein Auszug aus den Versuchen und Ergebnissen ist in Tabelle 13 dargestellt.

**Tabelle 13. Einfluss von $H_2SO_4$-Einsatz (pH-Wert), $H_2O_2$-Einsatz, Temperatur und Verweilzeit auf die Zellstoffeigenschaften nach angepasster $P_A$-Stufe.**

| **Bedingungen:** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$, % $^{pH}$ | 3,6 $^{2,0}$ | **8,6 $^{2,0}$** | **8,6 $^{2,0}$** | **8,6 $^{2,0}$** | **6,9 $^{3,0}$** | **6,9 $^{3,0}$** | **6,9 $^{3,0}$** |
| $H_2O_2$, % | 2 | **2** | **1** | **0,5** | **2** | **1** | **0,5** |
| Temperatur, °C | 65 | **60** | **60** | **60** | **60** | **60** | **60** |
| Verweilzeit, min | 60 | **220** | **220** | **220** | **220** | **220** | **220** |
| **Weißgrad, %ISO** | 60,4 | 62,0 | 60,9 | 57,9 | 67,0 | 63,6 | 59,3 |
| **Cuen-Viskosität, mL/g** | 440 | 380 | 420 | 530 | 640 | 690 | 680 |

Für alle Versuche wurde die Bleichtemperatur auf 60 °C reduziert und die Bleichdauer auf 220 min festgelegt. Dann sollte auf zwei pH-Nivaus von 2,0 und 3,0 vergleichend untersucht werden, wie sich eine Reduktion des $H_2O_2$-Einsatzes in der $P_A$-Stufe auf die Cuen-Viskosität auswirkt. Bei einem sauren pH-Wert von 2,0, der über die entsprechende Zugabe von $H_2SO_4$ eingestellt wurde, zeigte sich, dass man die Cuen-Viskosität sehr gut über den $H_2O_2$-Einsatz steuern kann. Genauso verhielt es sich auch bei einem pH-Wert von 3,0. Allerdings lagen hier die Werte für die Cuen-Viskosität zu hoch bzw. außerhalb des gewünschten Bereichs (nach der Bleiche: 370–440 ml/g). Es wurde daher festgelegt, den Zellstoff aus dem Versuch bei pH 2,0 und einem $H_2O_2$-Einsatz von 0,5% für die nachfolgenden Bleichstufen zu verwenden (rote Umrahmung). Wie man in Tabelle 13 erkennen kann, musste der $H_2SO_4$-Einsatz deutlich erhöht werden, um auf einen pH-Wert von 2,0 zu kommen. Dies war darin begründet, dass in der vorherigen CE-Stufe deutlich mehr NaOH eingesetzt wurde und der Zellstoff dementsprechend deutlich alkalischer in die $P_A$-Stufe ging. Auf der anderen Seite kann durch die Anpassung in der $P_A$-Stufe eine große Menge an Peroxid eingespart werden, da nur noch 25% der ursprünglichen Menge eingesetzt werden.

In der anschließenden P-Stufe wurde lediglich der Parameter Temperatur angepasst, und zwar von 100 °C auf 90 °C reduziert, um mit der Cuen-Viskosität den Zielbereich von 370–440 mL/g zu erreichen. Abschließend wurde der Zellstoff wie zu vor einer sauren Wäsche (A-Stufe) unterzogen, um noch einmal möglichst viele anorganische Partikel, insbesondere Metallionen, aus dem Zellstoff zu entfernen. Das finale Eigenschaftsprofil des Zellstoffs stellte sich wie folgt dar:

- Aufschluss: 1-stufig; 24% NaOH, 170 °C, 30 min
- Bleiche: 5-stufig; O–CE–$P_A$–P–A
- Zellstoffausbeute: 31,9% (bezogen auf Rohstoff)
- Weißgrad: 82,8 %ISO

- Kappazahl: 2,7
- Cuen-Viskosität: 390 mL/g
- Glucose: 93,7%
- Xylose: 4,6%
- R18-Wert: 92,8%
- Aschegehalt: 0,2%
- Metallionen: **Fe 80 ppm**
  Ca 24 ppm
  Mg 39 ppm

Der hergestellte gebleichte Weizenstrohzellstoff entsprach somit dem Anforderungsprofil für die Umsetzung zu Lyocellfasern. Lediglich der Gehalt an Eisenionen (rot markiert) lag noch über dem geforderten Wert von < 10 ppm.

In Absprache mit dem Projektpartner JRS wurde eine Zellstoffmuster im Kg-Maßstab für die anwendungstechnischen Untersuchungen am TITK (Arbeitspaket 6) hergestellt. Hierfür mussten 4 Aufschlüsse unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, um eine ausreichende Menge für die anschließende Bleiche zu erhalten. Für die anschließende Bleiche wurden die Zellstoffe zusammengefasst. Sämtliche Bleich- und Behandlungsstufen wurden dann ebenfalls, in größerem Maßstab, im 80 L-Reaktor durchgeführt. Das Zellstoffmuster wurde getrocknet und dem TITK für die anwendungstechnischen Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

### b) Bleiche der zweistufigen Sodazellstoffe

Zwei vorhydrolysierte Zellstoffe aus Arbeitspaket 2, $VH_{H2O}160Soda_{20}165$ und $VH_{H2SO4}160Soda_{20}165$, wurden aufgrund ihrer Reinheit zu Bleichversuchen ausgewählt. Die Zellstoffe wurden in der Sequenz O–Q–P gebleicht. Die verwendeten Bleichbedingungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

**Tabelle 14. Bedingungen der O-Stufe bzw. Q- und P-Stufe für die Zellstoffe nach dem Vorhydrolyse-Sodaaufschluss.**

| Parameter | O | Q | P |
|---|---|---|---|
| Stoffdichte (%) | 10 | 3 | 10 |
| $H_2SO_4$ (%) | - | - | - |
| NaOH (%) | 3 | - | 2 |
| $MgSO_4$ (%) | 0,3 | - | 0,5 |
| DTPA (%) | - | 0,2 | - |
| Start-pH | 12 | 5,5-5,6 | 11,2 |
| $O_2$-Druck (bar) | 6 | - | - |
| Temperatur (°C) | 90 | 60 | 90 |
| Verweilzeit (min) | 60 | 60 | 60 |

In den Abbildungen 22 und 23 ist der Einfluss der jeweiligen Stufe auf wichtige Eigenschaften der Zellstoffe dargestellt. Durch die O- und P-Stufe wurde der Weißgrad zwar um ca. 40 %ISO erhöht, aber der finale Weißgrad beträgt 78,2 %ISO und bleibt somit knapp unter dem Zielwert von 80 %ISO. Die P-Stufe hat dagegen eine erheblich negative Wirkung auf die Viskosität. Während der P-Stufe ist die Viskosität der Zellstoff $VH_{H2O}160Soda$ und $VH_{H2SO4}160Soda$ jeweils um 150 mL/g bzw. 190 mL/g gesunken. Die endgebleichten Zellstoffe haben infolgedessen niedrige Viskositäten (370mL/g und 350mL/g), die aber noch nah am Zielbereich von 370–440 mL/g liegen.

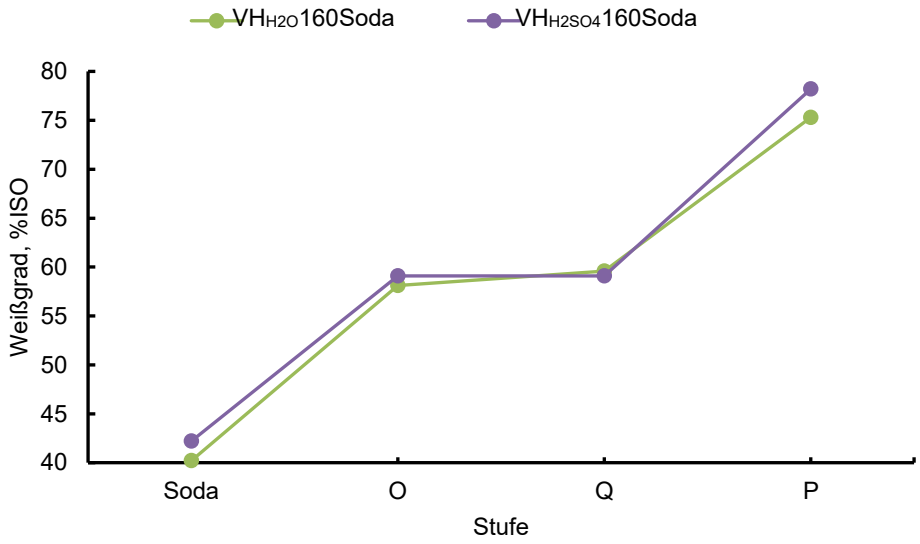



**Abbildung 22. Weißgrad der Zellstoffe nach dem Sodaverfahren und der jeweiligen Bleichstufe.**

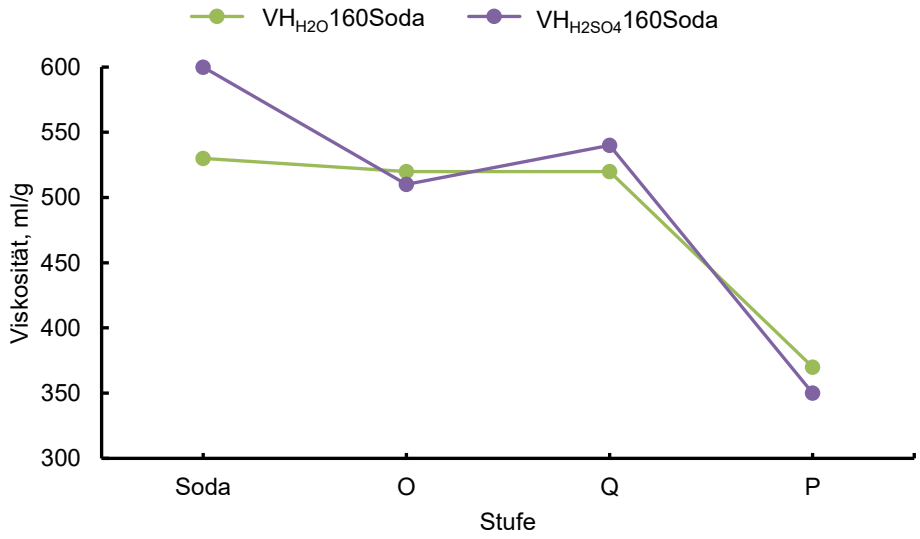



**Abbildung 23. Viskosität der Zellstoffe nach dem Sodaverfahren und der jeweiligen Bleichstufe.**

Weiterhin wurde die Kohlenhydratzusammensetzung der Zellstoffe VH$_{H2SO4}$160Soda nach Abschluss der OQP-Bleiche untersucht (siehe Abbildung 24). Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Kohlenhydratgehalt nach jedem Verfahrensschritt ändert. Der intensivste Hemicelluloseabbau erfolgt durch den Sodaaufschluss. Wie bereits erwähnt, wurde die Wirkung der Vorhydrolyse durch den hohen Aschegehalt im Stroh und die damit verbundenen Pufferwirkung stark gehemmt. Nach der Bleiche beträgt der Hemicellulosengehalt im Zellstoff 9,3%, kaum verändert gegenüber dem Sodaaufschluss. Das bedeutet, dass die Hemicellulosen über die Bleiche kaum entfernt wurden. Der R18-Wert (gleichbedeutend mit dem α-Cellulosegehalt) des gebleichten Zellstoffs betrug 88,4%. Für die Herstellung von Lyocellfasern ist ein Hemicellulosengehalt von < 5% bzw. ein α-Cellulosegehalt (R18) von > 92% erforderlich. Der gebleichte Zellstoff aus dem zweistufigen Vorhydrolyse-Sodaprozess ist deshalb in der Form nicht für die Lyocellfaserherstellung geeignet. Um die Vorhydrolyse hinsichtlich Hemicellulosenabbau zu verbessern, gibt es zwei Optionen:

1) Intensivierung der Vorhydrolyse durch Erhöhung des Säureeinsatzes und/oder der Temperatur
2) Vorbehandlung des Strohs zur selektiven Reduzierung des Aschgehalts

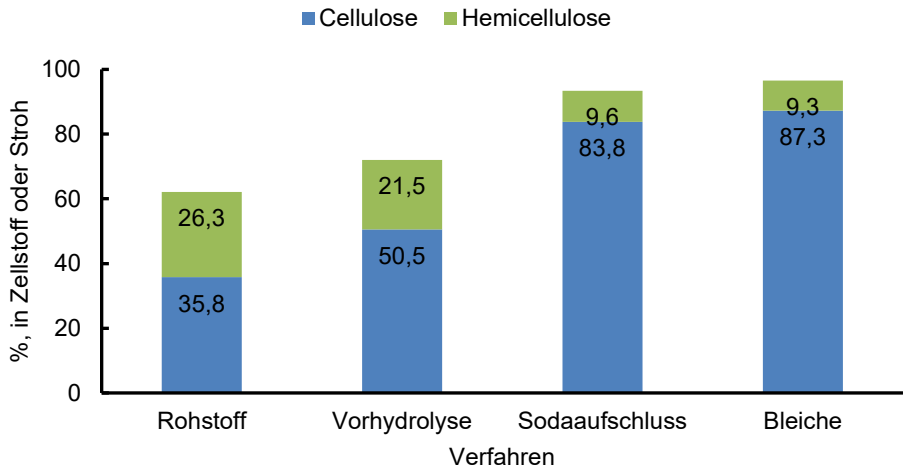



**Abbildung 24. Veränderung des Kohlenhydratgehalts vom Stroh zum Zellstoff über die jeweiligen Verfahrensschritte (Zellstoff $VH_{H2SO4}160Soda_{20}165$, Bleichsequenz OQP).**

### c) Bleiche der dreistufigen Sodazellstoffe

Die dreistufig aufgeschlossen Zellstoffe (Wäsche+Vohydrolyse+Sodaaufschluss) aus Arbeitspaket 2 wurden ebenfalls in einer TCF-Sequenz gebleicht. Die Sauerstoff-Stufe (O-stufe) zeigte in Vorversuchen eine besonders hohe Delignifizierungsrate, wobei eine Reduzierung der Kappazahlen um bis zu 60% erreicht wurde. Somit wurden die Bedingungen der O-Stufe aus den Vorversuchen für die Bleiche der dreistufig aufgeschlossen Zellstoffe übernommen. Im Anschluss an die O-Stufe erfolgte eine Zwischenwäsche mit Säure (A-Stufe) oder eine Komplexbildnerbehandlung mit DTPA (Q-Stufe), um Metallionen zu entfernen. Schließlich wurden die Zellstoffe mit Wasserstoffperoxid (P-Stufe) gebleicht. Zudem wurde die O-Stufe ohne die Zugabe von $MgSO_4$ durchgeführt. Da der Gehalt an Magnesiumionen im Weizenstroh sehr hoch ist (vgl. Tabelle 1), aber in Zellstoffen für Lyocellfasern sehr gering sein soll, wird davon ausgegangen, dass das nach dem Sodaaufschluss im Zellstofff verbliebene Magnesium während der O-Stufe zum Celluloseschutz ausreichend ist. Darüber hinaus wurden die Bedingungen der P-Stufe variiert (Peroxideinsatzmenge, Temperatur, pH-Wert und Bleichdauer). Die Bedingungen der O-Stufe bzw. A- und Q-Stufe werden in Tabelle 15 zusammengefasst.

**Tabelle 15. Bedingungen der O-stufe bzw. A- und Q-Stufe für die Zellstoffe nach dem dreistufigen Wäsche-Vorhydrolyse-Sodaaufschluss ($W_{H2O}$ $VH_{H2SO4}$ $Soda_{20}165$).**

| Parameter | O | A | Q |
|---|---|---|---|
| Stoffdichte (%) | 10 | 3 | 3 |
| $H_2SO_4$ (%) | - | 2,6 | - |
| NaOH (%) | 3 | - | - |
| $MgSO_4$ (%) | 0,3 oder 0 | - | - |
| DTPA (%) | - | - | 0,2 |
| Start-pH | 12-12,3 | 1,9-2,0 | 5,5-5,6 |
| $O_2$-Druck (bar) | 6 | - | - |
| Temperatur (°C) | 90 | 60 | 60 |
| Verweilzeit (min) | 60 | 60 | 60 |

Zuerst wurden die Zellstoffe jeweils mit und ohne Zugabe von $MgSO_4$ in der O-Stufe gebleicht. Der Vergleich ist in Tabelle 16 zusammengefasst. Nach der Sauerstoff-Deligninfizierung erfüllten alle Zellstoffe bezüglich der Kappazahl bereits die Anforderungen für die Umsetzung zu Lyocellfasern (Kappazahl < 5). Zudem wurde bei der O-Stufe die Abnahme der Kappazahl von 50% erreicht. Erstaunlicherweise ist die Wirkung von $MgSO_4$ als ein Stabilisator auf die Cellulose kaum beobachtbar. Die Viskositäten der Zellstoffe wurden durch die Zugabe von $MgSO_4$ lediglich geringfügig verbessert. Darüber hinaus verlangsamt $MgSO_4$ die Deligninfizierung, die sich durch höhere Kappazahlen zeigt. Dementsprechend sind die Weißgrade der Zellstoffe mit $MgSO_4$ deutlich niedriger.

**Tabelle 16. Einfluss der $MgSO_4$-Zugabe während der O-Stufe auf die Kappazahl, Viskosität und den Weißgrad.**

| Zellstoff | $W_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{20}165$ | | $W_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{28}160$ | |
|---|---|---|---|---|
| Bezeichnung | **O1** | O2 | **O1** | O2 |
| MgSO4, % | **0** | 0,3 | **0** | 0,3 |
| Kappazahl | 3,7 | 4,1 | 2,7 | 3,1 |
| Weißgrad, %ISO | 59,5 | 53,7 | 67,7 | 61,7 |
| Viskosität, ml/g | 570 | 580 | 460 | 490 |

Anorganische Verbindungen beeinträchtigen im Lyocellverfahren die Filtrierbarkeit der Spinnlösung. Erdalkalimetalle wie Calcium und Magnesium bilden Ablagerungen im Spinnbad. Dies erzeugt Schwierigkeiten beim Recycling der NMMO-Lösung. Insbesondere die im Zellstoff enthaltenen Schwermetallkomplexe auf Basis von Eisen- und Kupferionen können zu einer starken autokatalytischen Zersetzung des Lösungsmittels NNMO führen (Paulitz et al., 2017). Außerdem katalysieren Übergangsmetallionen bei der P-Stufe den Abbau von $H_2O_2$, was negative Auswirkungen auf die Qualität des endgebleichten Zellstoffs haben kann. Deswegen ist es wichtig, die Metallionenkonzentration vor der P-Stufe zu kontrollieren bzw. zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde auch der Effekt der A- und Q-Stufe auf die Reduzierung der Metallionenkonzentration ermittelt (siehe Abbildung 25). Daraus ist zu ersehen, dass A- und Q-Stufe sich beide gut auf die Entfernung von Mg-, Mn- und Ca-Ionen auswirken. Besonders nach der A-Stufe ist die Mg-Konzentration bereits unter 100 ppm, was für die Umsetzung zu Lyocellfasern gefordert wird. Obwohl die Ca-Konzentration nach der A- oder Q-Stufe wesentlich abnimmt, ist sie mit bis zu 718 ppm noch viel zu hoch für Lyocellfaser-Herstellung. Fe- und Cu-Ionen lassen sich über die A- oder Q-Stufe nicht gut entfernen, dennoch wurde in dieser Stufe viel Eisen entfernt.

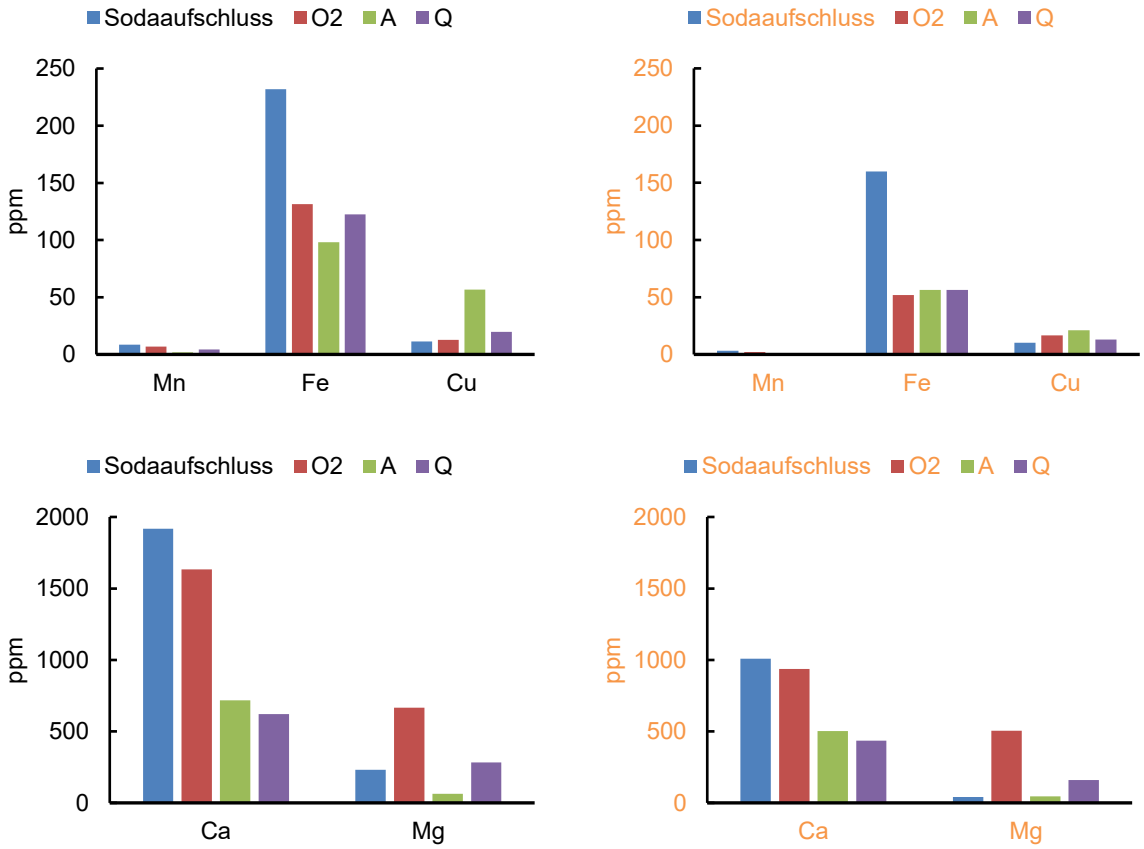



**Abbildung 25. Vergleich des Einflusses der O-, A- und Q-Stufe auf Metallionengehalte in den Zellstoffen. Links: Zellstoff $W_{H_2O}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$, rechts: Zellstoff $W_{H_2SO_4}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$.**

Schließlich wurden die Zellstoffe in der P-Stufe endgebleicht. In der ersten Versuchsreihe wurden die Stabilisatoren $MgSO_4$, DTPA und Silikat ($Na_2SiO_3$) variiert. Ausführliche Bleichbedingungen und die Resultate sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Unter den Stabilisatoren zeigt $MgSO_4$ den besten Schutzeffekt für die Viskosität, indem es die Entstehung von Hydroxyl-Radikalen bis zu einem gewissen Grad verhindert. Trotzdem erfolgte ein großer Viskositätsverlust während der P-Stufe von bis über 200 Einheiten. Idealerweise sollen die Stabilisatoren die Halbwertszeit des $H_2O_2$ verlängern. Aber in der ersten Versuchsreihe deutet vieles daraufhin, dass die Bleichbedingungen zu scharf gestaltet wurden und sie in nächsten Versuchen optimiert werden müssen. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die Zugabe von $MgSO_4$ zum Schutz von Viskositäten notwendig ist. Allerdings müssen die Magnesiumionen nach der P-Stufe wieder entfernt werden, um auf das geforderte Niveau von < 100 ppm für die Umsetzung zu Lyocellfasern zu kommen. In der zweiten Versuchsreihe (Tabelle 18) wurde die Verweilzeit auf 60 min verkürzt. Trotzdem wurde das $H_2O_2$ in den meisten Versuchen komplett verbraucht. Die einzige Ausnahme sind die Versuche mit der Zugabe von $MgSO_4$. Die verkürzte Bleichzeit reduziert den Viskositätsverlust, sodass diese im gewünschten Bereich von 370–440 mL/g liegt. Der Weißgad lag bei diesem Versuch aber noch unter den geforderten 80 %ISO.

**Tabelle 17. Bedingungen der P-Stufe und die Resultate (Reihe 1). Verwendete Zellstoffe: $W_{H_2O}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$ und $W_{H_2SO_4}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$.**

| | P-Stufe: 10% Stoffdichte, 2% NaOH, 4% $H_2O_2$, 70°C für 120min | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zellstoff | $W_{H_2O}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$-O1A | | | | $W_{H_2SO_4}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$-O1A | | | |
| MgSO4, % | 0,3 | - | - | - | 0,3 | - | - | - |
| DTPA, % | - | 0,3 | - | - | - | 0,3 | - | - |
| $Na_2SiO_3$, % | - | - | 3 | - | - | - | 3 | - |
| Anfang-pH | 11,4 | 11,3 | 11,3 | 11,6 | 11,5 | 11,5 | 11,2 | 11,5 |
| End-pH | 11,7 | 12,1 | 11,7 | 12,3 | 11,7 | 12,3 | 11,9 | 12,4 |
| Restperoxid, % | 36,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 33,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Weißgrad, %ISO | 79,2 | 74,2 | 77,9 | 75,6 | 80,7 | 79,0 | 79,7 | 76,9 |
| Viskosität, ml/g | 350 | 270 | 300 | 270 | 270 | 230 | 240 | 220 |

**Tabelle 18. Bedingungen der P-Stufe und die Resultate (Reihe 2). Die Verweilzeit wurde auf 60min verkürzt.**

| | P-Stufe: 10% Stoffdichte, 2% NaOH, 4% $H_2O_2$, 70°C für **60min** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zellstoff | $W_{H_2O}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$-O1A | | | | $W_{H_2SO_4}VH_{H_2SO_4}140Soda_{20}165$-O1A | | | |
| MgSO4, % | 0,3 | - | - | - | 0,3 | - | - | - |
| DTPA, % | - | 0,3 | - | - | - | 0,3 | - | - |
| $Na_2SiO_3$, % | - | - | 3 | - | - | - | 3 | - |
| Anfang-pH | 11,5 | 11,7 | 11,4 | 11,5 | 11,5 | 11,7 | 11,4 | 11,5 |
| End-pH | 11,7 | 12,4 | 12,1 | 12,6 | 11,6 | 12,4 | 12,0 | 12,5 |
| Restperoxid, % | 51,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 51,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Weißgrad, %ISO | 78,3 | 77,2 | 76,9 | 77,8 | 81,8 | 81,8 | 82,4 | 79,8 |
| Viskosität, ml/g | 410 | 270 | 310 | 270 | 300 | 230 | 240 | 220 |

Aus den Ergebnissen der umfangreichen Voruntersuchungen und den zwei obigen Versuchsreihen wurden folgende Parameter für die Bleichstufen der Sequenz O–A–P festgelegt:

**O-Stufe:** 10% Stoffdichte, 3% NaOH, 6 bar $O_2$, 90 °C, 60 min, keine Zugabe von $MgSO_4$

**A-Stufe:** 3% Stoffdichte, 3,6% $H_2SO_4$ (pH 2,0), 60 °C, 60 min

**P-Stufe:** 10% Stoffdichte, mit Zugabe von $MgSO_4$

Im Anschluss wurden die Bedingungen der P-Stufe intensiv untersucht, um eine ausreichende Menge an Restperoxid zu erhalten und die Viskosität im optimalen Bereich (370–440 mL/g) einzustellen. In Anbetracht dessen, dass Xylan während der Bleiche geringfügig entfernt wird und die Viskosität hingegen erheblich reduziert werden könnte, wurde der Zellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$ wegen einer höheren Reinheit und Viskosität zur Bleiche gewählt. Durch die O-Stufe wurde der Weißgrad des Zellstoffs auf 68,6 %ISO erhöht, dementsprechend weist der Zellstoff einen niedrigeren Ligningehalt auf. Die Kappazahl liegt bei 2,5. Begleitet von der Delignifizierung ist der Celluloseabbau: die Viskosität des Zellstoffs ist auf 460 mL/g gesunken.

Ebenfalls wichtig sind die Gehalte an Metallionen im Zellstoff. In Tabelle 19 werden die Metallionengehalte des dreistufigen erzeugten Zellstoffs nach O-Stufe mit denen des einstufig erzeugten Zellstoffs, ebenfalls nach O-Stufe, verglichen.

**Tabelle 19. Gehalte an relevanten Metallionen dreistufig u. einstufig erzeugten Zellstoffs nach O-Stufe.**

| Zellstoff | $WS_{23}W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$-O | $WS_{23}Soda_{28}160$-O |
|---|---|---|
| Ca, ppm | 1.279 | 5.533 |
| Mg, ppm | 124 | 2.462 |
| Fe, ppm | 92,3 | 115,3 |
| Mn, ppm | 4,3 | 78,2 |
| Cu, ppm | 27,2 | 16,9 |

Es ist deutlich zu sehen, dass der dreistufige Zellstoff signifikant geringere Metallionengehalte hat. Besonders zu betrachten ist der Gehalt an Mangan, welches in der P-Stufe den Abbau von $H_2O_2$ direkt katalysiert kann und nach der O-Stufe bereits unter 5 ppm beträgt. Die Gehalte an anderen Schwermetallionen wurden auch unter 100 ppm kontrolliert. Es ist deswegen zu vermuten, dass die niedrigen Gehalte an Schwermetallionen des Zellstoffs bei der P-Stufe Cellulose sowie Peroxid nur geringfügig beeinträchtigen. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde ein Kontrollversuch durchgeführt: zwei dreistufig erzeugte Zellstoffe $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$–O und $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$ wurden beide in Sequenzen P und A–P gebleicht. Die Bedingungen der P-Stufe sind wie folgt (bezogen auf atro. Zellstoff): 10% Stoffdichte, 0,2% $MgSO_4$, 2,5% $H_2O_2$, 1% NaOH, 70 °C für 60 min. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 dargestellt.

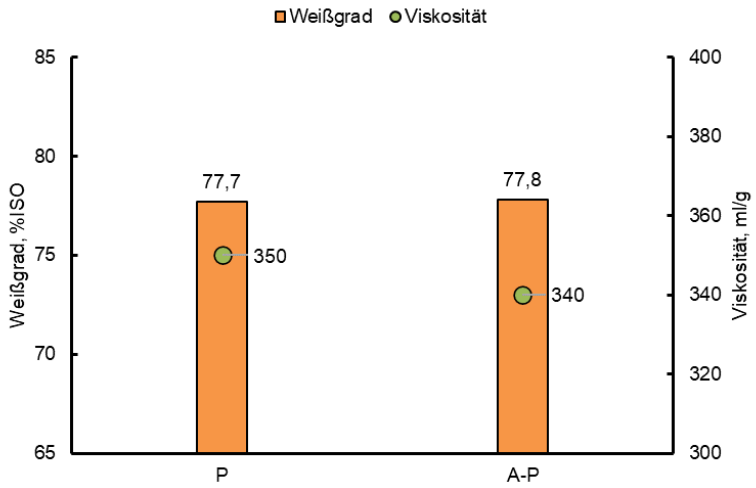



**Abbildung 26. Einfluss der A-Stufe auf die P-Stufe für den Zellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$-O.**

Die Ergebnisse zeigen, dass die A-Stufe überraschenderweise einen negativen Einfluss auf die P-Stufe bzw. die Eigenschaften des Zellstoffs nach der P-Stufe hat. Die beiden Zellstoffe, die einer sauren Wäsche unterzogen wurden, weisen eine deutlich verringerte Viskosität auf. Obwohl die P-Stufe den Weißgrad verbessert, ist der positive Effekt im Vergleich zum Verlust der Viskosität nicht erheblich, da sich die Gesamtselektivität schlechter zeigt. Es ist allseits bekannt, dass Magnesium während der P-Stufe Cellulose schützt, indem es den Abbau von $H_2O_2$ verlangsamt. Jedoch hat Magnesium in diesem Fall keine große Wirkung, da sein Gehalt im Zellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$ bereits sehr gering ist. Darüber hinaus wurde kein Magnesium in der O-Stufe zugegeben. Einige Studien haben gezeigt, dass Calcium eine ähnliche Rolle hat wie Magnesium (Hämäläinen et al., 2007). Aber durch die saure Wäsche wurde Calcium fast gänzlich entfernt (siehe Tabelle 20). Im Gegensatz dazu lässt sich der Eisengehalt nur geringfügig vermindern, was im letzten Bericht auch beschrieben wurde. Infolgedessen wirkt sich die A-Stufe negativ auf die Viskosität der Zellstoffe aus und wurde daher vor den anschließenden, zahlreichen P-Versuchen nicht berücksichtigt bzw. durchgeführt.

**Tabelle 20. Gehalte an Mg und Ca vor und nach A-Stufe.**

| **Zellstoff** | $WS_{23}W_{H2O}VH_{H2SO4}$ $Soda_{28}160$ | $WS_{23}W_{H2O}VH_{H2SO4}$ $Soda_{28}160$-O |
|---|---|---|
| Mg, ppm | 33,8 | 124 |
| Ca, ppm | 871 | 1279 |
| | **Nach A-Stufe** | |
| Mg, ppm | 16,8 | 26,5 |
| Ca, ppm | 72,6 | 59,6 |

Für die anschließende Peroxidbleiche wurde mit Software-Unterstützung (JMP™) ein vollständiger Versuchsplan (engl.: full factorial design) erstellt, in dem die Parameter Bleichdauer und -temperatur sowie $MgSO_4$- und $H_2O_2$-Einsatz in jeweils zwei Stufen variiert wurden. Als Zielgrößen wurden die Cuen-Viskosität und der Weißgrad gewählt. Mit Hilfe dieses Versuchsplans sollte eine Optimierung der Peroxidbleiche erfolgen und insbesondere der Einfluss der genannten Bleichparameter mit statistischen Kennwerten belegt werden. In Tabelle 21 sind alle experimentalen Resultate gezeigt. Modellgleichungen sowie statistische Kennwerte finden sich im Anhang.

**Table 21. Vollständiger faktorieller Versuchsplan der P-Stufe sowie resultierende Weißgrade und Viskositäten.**

| **Versuch** | **Level** | **Temperatur, ℃** | **Dauer, min** | **Magnesium, %** | **$H_2O_2$, %** | **Viskosität, ml/g** | **Weißgrad, %ISO** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | −−−− | 70 | 30 | 0.2 | 2.5 | 320 | 77,0 |
| 2 | −−−+ | 70 | 30 | 0.2 | 4 | 280 | 79,0 |
| 3 | −−+− | 70 | 30 | 0.5 | 2.5 | 320 | 75,8 |
| 4 | −−++ | 70 | 30 | 0.5 | 4 | 310 | 78,6 |
| 5 | −+−− | 70 | 60 | 0.2 | 2.5 | 270 | 80,1 |
| 6 | −+−+ | 70 | 60 | 0.2 | 4 | 230 | 81,6 |
| 7 | −++− | 70 | 60 | 0.5 | 2.5 | 280 | 79,4 |
| 8 | −+++ | 70 | 60 | 0.5 | 4 | 250 | 80,3 |
| 9 | +−−− | 90 | 30 | 0.2 | 2.5 | 250 | 78,3 |
| 10 | +−−+ | 90 | 30 | 0.2 | 4 | 210 | 79,6 |
| 11 | +−+− | 90 | 30 | 0.5 | 2.5 | 250 | 76,7 |
| 12 | +−++ | 90 | 30 | 0.5 | 4 | 210 | 80,9 |
| 13 | ++−− | 90 | 60 | 0.2 | 2.5 | 250 | 77,4 |
| 14 | ++−+ | 90 | 60 | 0.2 | 4 | 210 | 80,2 |
| 15 | +++− | 90 | 60 | 0.5 | 2.5 | 250 | 76,4 |
| 16 | ++++ | 90 | 60 | 0.5 | 4 | 210 | 78,4 |

Leider ist es deutlich zu sehen, dass alle gebleichten Zellstoffe über eine nicht ausreichende Viskosität verfügen. Selbst unter den mildesten Bedingungen (Versuch 1.) sank die Viskosität auf 320 mL/g. Nach dem Modell liegt der optimale Weißgrad bei 77.0 %ISO, die optimale Viskosität bei 320 mL/g. Diese zwei Werte sind bei Weitem niedriger als die Anforderungen an Zellstoffe für die Lyocellfaserherstellung (Weißgrad > 80 %ISO, Viskosität 370–440 mL/g). Das heißt, trotz zahlreicher Versuche zur P-Stufe wurde das gewünschte Ziel nicht erreicht. Dies impliziert, dass die Optimierung wahrscheinlich an anderen Parametern innerhalb der Bleiche liegt.

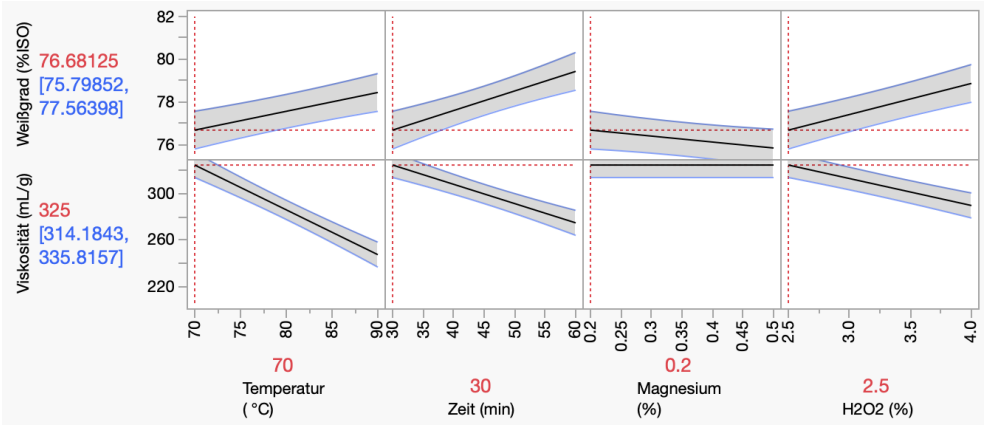



**Abbildung 27. Berechnete optimale Viskosität und Weißgrad auf Basis des vollständigen Versuchsplans.**

Aus den Ergebnissen der Versuche kann man schließen, dass die P-Stufe nach der O-Stufe sehr unselektiv ist. Dies resultiert aus der Erzeugung von überschüssigen Hydroxyradikalen, die Cellulose abbauen und mit den Hydroperoxid-Ionen konkurrieren. Letztere dienen dazu, Chromophore des Lignins abzubauen und den Weißgrad der Zellstoffe zu verbessern (Hobbs, 1994). Man muss darauf hinweisen, dass die Entstehung der Radikale nicht vermieden, sondern nur gehemmt werden kann. Da die Bildung von Hydroperoxid-Ionen vom pH-Wert abhängt, wurden zwei Ansätze entwickelt, um die Selektivität der P-Stufe zu verbessern.

Der erste Optimierungsansatz (pH-Wert) wurde mit verschiedenen Zugaben von NaOH durchgeführt (Tabelle 22). Daraus ist klar zu ersehen, dass der Peroxidverbrauch direkt mit dem Anfangs-pH-Wert verknüpft ist. Es wird davon ausgegangen, dass der niedrigere pH-Wert einerseits die Bildung der Hydroperoxid-Ionen begünstigt. Anderseits hemmt er den Peroxid-Abbau, was zur verringerten Konzentration der Hydroperoxid-Ionen führt. Folglich war die Zunahme am Weißgrad beim pH-Wert von 10,5 um 3,5 % geringer als beim pH-Wert von 11,4, aber unter den gleichen Bedingungen sank die Viskosität um 31 %, beim pH-Wert von 11,4 betrug die Rückgang 47 %.

**Tabelle 22. Bedingungen und Resultate der Versuche zur Anpassung des pH-Werts (Zellstoff $WS_{23}W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$-O).**

| | P-Stufe: 10% Stoffdichte, 0,2% MgSO4, 2,5% $H_2O_2$, 70°C für 60min | | |
|---|---|---|---|
| Zellstoff | P2OH | P1OH | P0,5OH |
| NaOH (%) | 2 | 1 | 0,5 |
| Start-pH | 11,4 | 11,0 | 10,5 |
| Ende-pH | 12,5 | 11,4 | 10,0 |
| Verbraucht $H_2O_2$ (%) | 88,9 | 66,8 | 45,9 |
| Weißgrad (%ISO) | 80,1 | 77,8 | 77,7 |
| Viskosität (mL/g) | 270 | 300 | 350 |
| Gesamtselektivität | 0,094 | 0,097 | 0,126 |

Der zweite Optimierungsansatz bezieht sich auf die Eigenschaften der Hydroxyradikale. Es ist zu beachten, dass die Kappazahl des ausgewählten Zellstoffs nach der O-Stufe bei 2,5 liegt, was auf einen geringen Ligningehalt hinweist. Das wirkt sich ungünstig auf den Schutz der Cellulose aus. Denn die Hydroxyradikale greifen bevorzugt aromatische Verbindungen wie Lignin an. Die Reaktionsrate des Lignins ist ungefähr sechsmal so schnell wie die der Cellulose (Ek et al., 1989). Wenn es während der P-Stufe kein Lignin zum Verbrauch der Hydroxyradikale gibt, wird Cellulose von den Hydroxyradikalen abgebaut. Daher sollte mehr Lignin im Zellstoff verbleiben, bevor er der P-Stufe unterzogen wird. Zu diesem Zweck wurde die O-Stufe versuchsweise durch eine P-Stufe ersetzt, woraus sich die Sequenz P–P statt O–P ergibt. Die Resultate sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Weißgrad sowie die Viskosität sich nach zwei P-Stufen auf höherem Niveau befinden als nach der O–P-Sequenz. Zwar war die Differenz nach der ersten Bleichstufe noch nicht erheblich, aber der Zellstoff weist nach der zweiten P-Stufe viel bessere Eigenschaften auf: die Viskosität ist nach der P–P-Sequenz um 40 mL/g höher als nach der O–P-Sequenz und der Weißgrad wurde auf 78,6 erhöht. Es ist erwähnenswert, dass jeweils nur 37,3% Peroxid in der ersten und zweiten Stufe verbraucht wurde. Deshalb kann eine große Menge Peroxid durch diesen Ansatz eingespart werden.

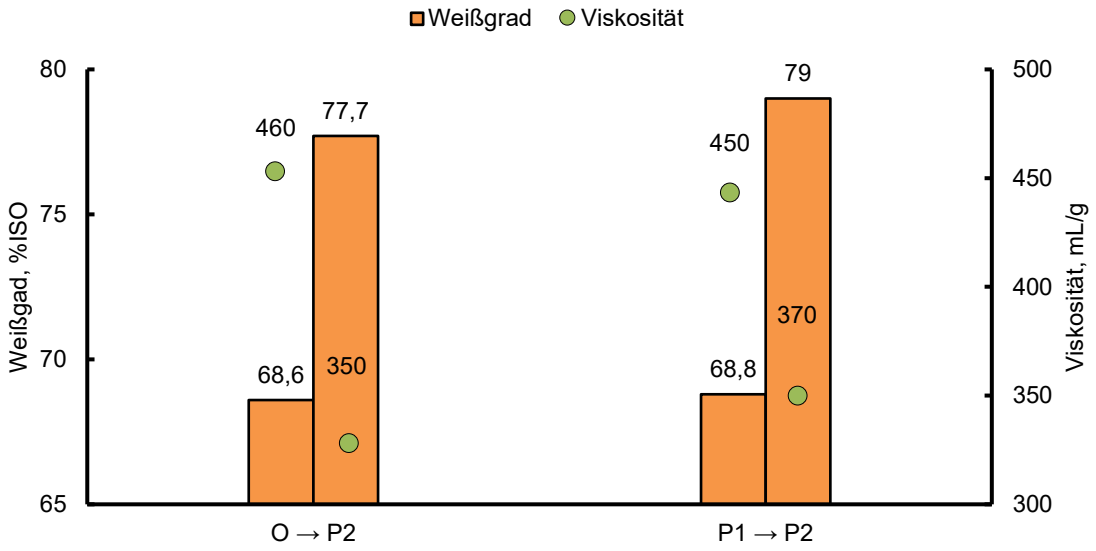



**Abbildung 28. Sequenz O-P vs. P-P. P1-Bedingungen: 10% Stoffdichte, 0,2% $MgSO_4$, 2,5% $H_2O_2$, 1% NaOH, 70°C für 60min; P2-Bedingungen: gleich wie P1-Bedingungen, jedoch mit 0,5% NaOH.**

Nach den erhaltenen Ergebnissen wurde die Bleichsequenz sowie die Bedingungen für die dreistufig erzeugten Zellstoffe wie folgt festgelegt:

**P1-Stufe:** 10% Stoffdichte, 0.2% $MgSO_4$, 2.5% $H_2O_2$, pH 10,5, 70°C

**P2-Stufe:** 10% Stoffdichte, 0.2% $MgSO_4$, 2.5% $H_2O_2$, pH 10,5, 70°C für 60 min

**A-Stufe:** 3% Stoffdichte, 3,6% $H_2SO_4$ (pH 2,0), 60 °C, 60 min

Anschließend wurde die Verweilzeit der ersten P-Stufe variiert, um die Viskosität und Reinheit weiter zu optimieren. In der P1-Stufe wurden die Zellstoffe jeweils für 60 min, 120 min, und 180 min gebleicht. Schließlich wurden sie der P2-Stufe und A-Stufe unterzogen. Die Resultate sind in Abbildung 29 und 30 dargestellt.

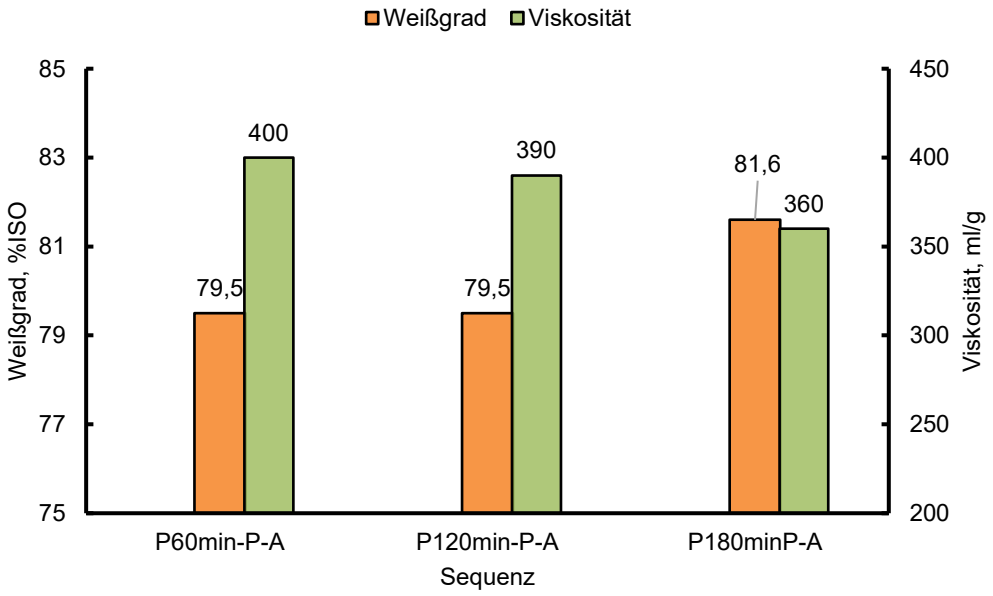



**Abbildung 29. Einfluss der Verweilzeit der P1-Stufe auf die Viskosität und den Weißgrad, Zellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$.**

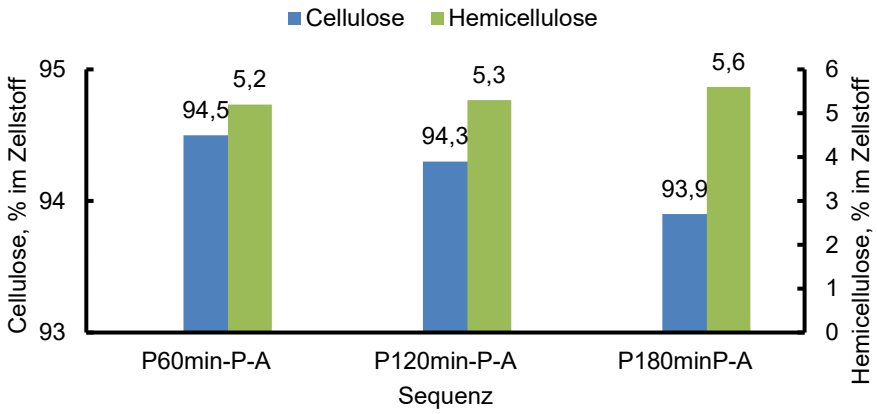



**Abbildung 30. Einfluss der Verweilzeit der P1-Stufe auf die Kohlenhydratgehalte, Zellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$.**

Die beiden Abbildungen zeigen, dass sich die verlängerte Verweilzeit von 120 min eher negativ auf die Reinheit und Viskosität des Zellstoffs auswirkt. Der Zellstoff, der für 60 min in der P1-Stufe gebleicht wurde, verfügt über Eigenschaften, die den Anforderungen für die Umsetzung zu Lyocellfasern entsprechen. Der Weißgrad des Zellstoffs liegt bei knapp 80 %ISO, die Viskosität liegt innerhalb des Zielbereichs von 370–440 mL/g und der Gehalt an Hemicellulosen wurde auf ca. 5% gesenkt. Damit ergeben sich die Parameter für die Herstellung eines Zellstoffs aus dem 3-stufigen Prozess wie folgt:

**Zellstoff:** $W_{H2O}VH_{H2SO4}Soda_{28}160$

**Aufschluss mit Wäsche und Vorhydrolyse (3-stufig):**

1) Wäsche: Flottenverhältnis 15:1, $H_2O$, Raumtemperatur, 24h
2) Vorhydrolyse: Flottenverhältnis 15:1, 0.5% $H_2SO_4$ (bezogen auf atro Rohstoff), 140°C, 60 min
3) Aufschluss: 28% NaOH (bezogen auf atro Rohstoff), 160°C, 45 min

**Bleiche:** P1-P2-A

1) P1-Stufe: 10% Stoffdichte, 0.2% $MgSO_4$, 2.5% $H_2O_2$, pH 10,5, 70°C
2) P2-Stufe: 10% Stoffdichte, 0.2% $MgSO_4$, 2.5% $H_2O_2$, pH 10,5, 70°C
3) A-Stufe: 3% Stoffdichte, pH 2,0, 60 °C, 60 min

**Charakterisierung des gebleichten Zellstoffs für die Lyocellfaserherstellung:**

Zellstoffausbeute: 27%

Weißgrad: 79,5 %ISO

Kappazahl: 2,0

Cuen-Viskosität: 400 mL/g

Glucose: 94,5%

Xylose: 5,2%

Lignin: 0,1%

$R_{18}$-Wert: 95,4%

$R_{10}$-Wert: 87,0%

Asche: 0,16%

**Fe: 44,2 ppm**

Cu: 5,2 ppm

Mn: 0,8 ppm

Ca: 100,8 ppm

Mg: 23,7 ppm

Wie schon beim 1-stufig erzeugten Zellstoff ist lediglich der Gehalt an Eisenionen im Zellstoff nicht im Zielbereich von < 10 ppm.

**Arbeitspaket 4: Nachkochung der Ergebnisse**

Die wichtigsten Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1–3 in den Laboren des Projektpartners JRS erfolgreich nachgestellt. Aus Zeitgründen wurde beschlossen, dass am IHW ein gebleichtes Zellstoffmuster in der Größenordnung von 1 kg atro mit der Verfahrensvariante 1 (1-stufiger Sodaaufschluss, O-CE-$P_A$-P-A Bleiche) hergestellt und für anwendungstechnische Untersuchungen bereitgestellt werden soll. Die Eigenschaften des erzeugten Zellstoffmusters sind in Arbeitspaket 1 und 3 dargestellt.

Sämtliche Versuche erfolgten gemäß den am IHW optimierten und in Absprache mit JRS und Vertretern des Zellstoffwerks Dunacell im Hinblick auf die technologische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit angepassten Bedingungen. Als Rohstoff kam Weizenstroh aus dem Erntejahr 2024 (WS24) zum Einsatz.

Einstufig gebleichter Sodazellstoff

Der Aufschluss wurde in einem rotierenden 18L Druckkocher durchgeführt. Es wurden 24% NaOH (bezogen auf den Rohstoff) eingesetzt. Der Zellstoff wurde mit dest. Wasser aus dem Reaktor gespült und in einer Wanne aufgefangen, gewaschen, sortiert und entwässert. Eine Zerfaserung der Zellstoffsuspension mittels Scheibenrefiner wie am IHW fand nicht statt, trotzdem konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 23 zeigt die Aufschlussergebnisse von IHW und JRS mit Weizenstroh aus dem Jahr 2024 ($WS_{24}$)

**Tabelle 23: Aufschlussbedingungen, angepasst an die Vorgaben im Produktionswerk Dunacell und Zielgrößen**

| | IHW | JRS |
|---|---|---|
| $Strohcharge_{Jahr}$ | $WS_{24}$ | $WS_{24}$ |
| Flottenverhältnis | 3,5:1 | 3,5:1 |
| NaOH-Einsatz, % | 24 | 24 |
| Aufschlusstemperatur, °C | 170 | 170 |
| Aufschlussdauer, min | 30 | 30 |
| Zellstoffausbeute, % | 42,8 | 45,1 |
| Weißgrad, %ISO | 39,1 | 37,8 |
| Cuen-Viskosität, mL/g | 720 | 765 |
| Kappazahl | 7,6 | 9 |
| Cellulose, % | 73,7 | 71,4 |
| Hemicellulosen, % | 17,4 | 18,1 |
| Asche, % | 3,7 | 3,3 |

Der im JRS-Labor erzeugte einstufige Zellstoff entsprach weitgehend dem IHW-Labormuster. Der Weißgrad war mit knapp 38 %-ISO nahezu vergleichbar, die Kappazahl nur geringfügig erhöht. Die Cuen-Viskosität lag bei etwa 765 ml/g und war somit um etwa 40 Einheiten erhöht. Cellulose- und Hemicellulosegehalt sowie der Aschegehalt waren nahezu identisch. Die Zellstoffausbeute fiel mit 45,1% etwas höher aus.

Die Sauerstoffstufe erfolgte gemäß den Vorgaben aus dem Zellstoffwerk Dunacell. Sie wurde in einem 2L-Reaktor durchgeführt, unter Einsatz von 3% NaOH und 5 bar Druck, bei einer Verweilzeit von 90 min und einer Bleichtemperatur von 90°C. Auf den Zusatz von MgSO4 wurde verzichtet.

Die ermittelten Zellstoffeigenschaften sind in Tabelle 24 aufgeführt und wurden mit den Werten vom IHW verglichen.

**Tabelle 24. Vergleich der Zellstoffeigenschaften nach Aufschluss und O-Stufe**

| | IHW | DUC |
|---|---|---|
| Aufschlussbedingungen | 3,5:1, 24% NaOH, 170 °C, 30 min | 3,5:1, 24% NaOH, 170 °C, 30 min |
| Bleichbedingungen | 3% NaOH, 5 bar $O_2$, 90 °C, 90 min | 3% NaOH, 5 bar $O_2$, 90 °C, 90 min |
| Zellstoffausbeute, %* | 41,6 | 42,3 |
| Weißgrad, %ISO | 49,3 | 47,2 |
| Kappazahl | 6,4 | 7,6 |
| Cuen-Viskosität, mL/g | 710 | 750 |
| Xylose, %** | 19,2 | n.b. |
| Asche, %** | 3,3 | 3,0 |

* bezogen auf atro Rohstoff
** bezogen auf atro Zellstoff

Durch die O-Stufe konnte der Weißgrad auf etwa 47% erhöht werden. Die Kappazahl des Zellstoffs und die Cuen-Viskosität konnten in vergleichbarem Maße gesenkt werden, wie es auch bei den Vorversuchen am IHW zu beobachten war. Aufgrund der höheren Ausgangswerte lagen die Werte allerdings entsprechend etwas höher, bei 7,6 (Kappazahl) bzw. 750 ml/g. Der Hemicellulose/Xylosegehalt wurde nach der O-Stufe nicht bestimmt.

Der delignifizierte Zellstoff wurde anschließend gemäß der Sequenz CE-$P_A$-P-A gebleicht, wobei jede einzelne Stufe unter den in den Arbeitspaketen 1-3 optimierten Bedingungen durchgeführt wurde. Die Bleiche erfolgte jeweils im PE-Beutel im Wasserbad. Eine Übersicht der Bleichbedingungen ist in Tabelle 25 dargestellt.

**Tabelle 25: Bedingungen der Bleichsequenz CE-PA-P-A**

| | CE | PA | P | A |
|---|---|---|---|---|
| Stoffdichte, % | 9 | 7 | 10 | 3 |
| NaOH, % | 8 | - | 8,6 | - |
| $H_2SO_4$, % | - | 8,6 | - | 3,9 |
| $H_2O_2$, % | - | 0,5 | 0,5 | - |
| Verweilzeit, min | 120 | 220 | 220 | 60 |
| Temperatur, °C | 60 | 60 | 90 | 60 |

Die Kaltextraktion wurde mit 8% NaOH und einer Stoffdichte von 9% bei 60°C durchgeführt. Die Verweilzeit betrug 120 min. Tabelle 26 zeigt die erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den im Arbeitspaket 2 ermittelten Werten.

**Tabelle 26. Zellstoffeigenschaften nach CE-Stufe**

| | IHW | JRS |
|---|---|---|
| Zellstoffausbeute, %* | 35,0 | 36,7 |
| Weißgrad, %ISO | 54,3 | 52,5 |
| Kappazahl | 5,2 | 7,8 |
| Cuen-Viskosität, mL/g | 750 | 800 |
| R18-Wert, %** | 91,6 | 90,3 |

* bezogen auf atro Rohstoff
** bezogen auf atro Zellstoff

Im Anschluss an die Kaltextraktion wurde der Zellstoff mit einer $P_A$- gefolgt von einer P-Stufe gebleicht und abschließend einer sauren Wäsche unterzogen.

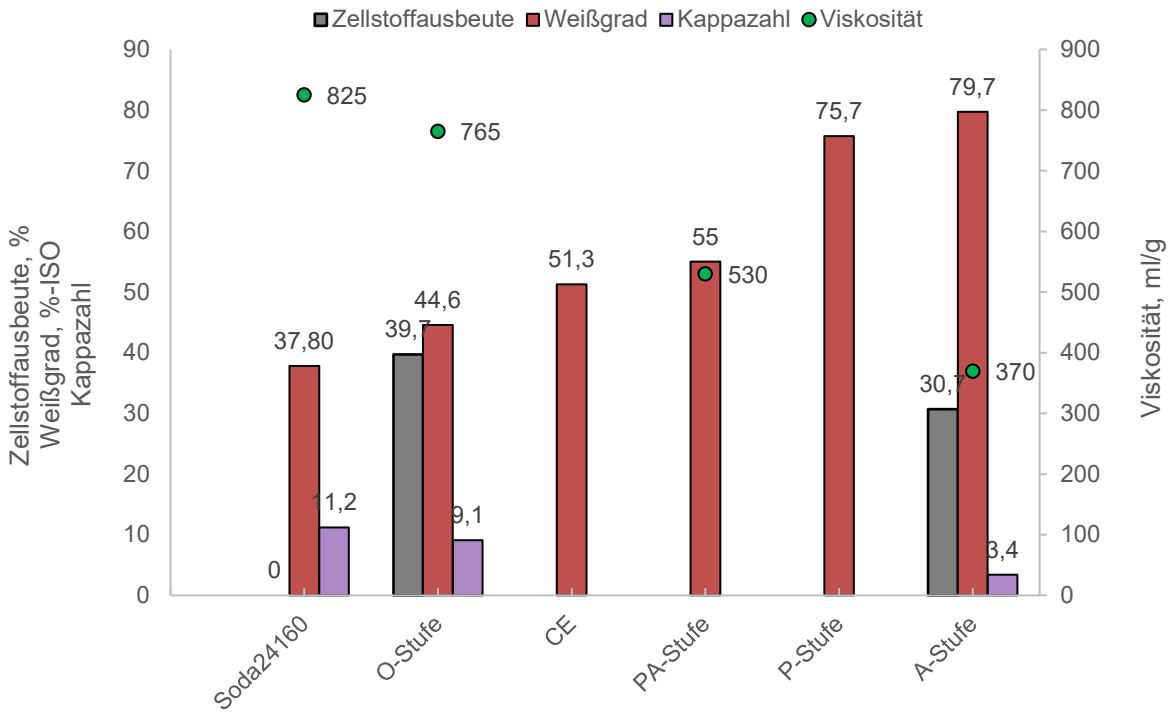



**Abbildung 31: Charakterisierung des gebleichten einstufigen Sodazellstoffes**

Die positiven Ergebnisse zum einstufig gebleichten Zellstoff aus den Arbeitspaketen 1-3 konnten im JRS-Labor weitestgehend bestätigt werden.

Wie schon nach Aufschluss und Sauerstoffstufe lag der Weißgrad auch nach der Bleiche geringfügig niedriger als bei den Versuchen am IHW, es konnten aber trotzdem knapp 80%-ISO erzielt werden. Die Kappazahl 3,4 ist im Vergleich etwas erhöht, liegt aber deutlich unter den für einen Lyocell geforderten Wert von 5. Ähnlich ist auch die erzielte Cuen-Viskosität zu bewerten.

Tabelle 27 fasst die Eigenschaftsprofile der beiden Zellstoffe, die jeweils am IHW und im JRS-Labor unter identischen Aufschluss- und Bleichbedingungen erzeugt worden sind, zusammen.

**Tabelle 27: Finales Eigenschaftsprofil der unter identischen Bedingungen erhaltenen Zellstoffe**

| | IHW | JRS |
|---|---|---|
| Aufschlussbedingungen | 24% NaOH, 170 °C, 30 min | 24% NaOH, 170 °C, 30 min |
| Bleichsequenz | O–CE–$P_A$–P–A | O–CE–$P_A$–P–A |
| Zellstoffausbeute | 31,9% (bez. auf Rohstoff) | 30,7% (bez. auf Rohstoff) |
| Weißgrad: | 82,8 %-ISO | 79,7%-ISO |
| Kappazahl | 2,7 | 3,4 |
| Cuen-Viskosität | 390 mL/g | 370 ml/g |
| R18-Wert | 92,8% | 92,4 |
| Aschegehalt | 0,2% | 0,5% |

## Zweistufig gebleichter Sodazellstoff

Da die Versuche in den Arbeitspaketen 2-3 gezeigt hatten, dass der gebleichte Zellstoff aus dem zweistufigen Vorhydrolyse-Sodaprozess in dieser Form nicht für die Lyocellfaserherstellung geeignet ist, wurde auf das Nachkochen dieser Versuche verzichtet.

## 3-stufiger Sodaprozess mit Bleiche

Wie in AP 2 beschrieben wurde das Weizenstroh (WS24) zunächst 24 Stunden lang bei Raumtemperatur und mit einem Flottenverhältnis von 15:1 in dest. Wasser ($H_2O$) eingeweicht, danach mit dest. Wasser gewaschen, entwässert und homogenisiert und im Anschluss einer sauren Vorhydrolyse unterzogen. Die Vorhydrolyse erfolgte ebenfalls mit dem Flottenverhältnis 15:1, für die Dauer von 60 min bei 140°C.

Da eine Wäsche unter sauren Bedingungen, laut AP 2 zwar hinsichtlich Ausbeute und Aschegehalt vergleichbare Ergebnisse zur Wäsche mit Wasser liefert, allerdings den Cellulosegehalt stark negativ beeinflusst, wurde im JRS-Labor lediglich die Wäsche mit Wasser durchgeführt.

Für den anschließenden Soda-Aufschluss wurden basierend auf den Untersuchungen zum Einfluss von Aufschlusstemperatur und NaOH-Einsatz in AP 2 folgende Bedingungen ausgewählt:

- Flottenverhältnis 6:1
- 20% NaOH, bezogen auf Rohstoff
- 60 min
- 165 °C

Da eine NaOH-Konzentration von 28% im Zellstoffwerk Dunacell zwar theoretisch möglich, aus produktionstechnischen Gründen aber nicht ohne weiteres zu bewerkstelligen wäre, wurde auf das Nachkochen des zweistufig vorbehandelten $Soda_{28}$-Zellstoffes verzichtet.

Die Ergebnisse aus AP 2 konnten im JRS-Labor nicht ganz erreicht werden. So konnte der Zellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{20}165$ zwar mit höherer Ausbeute gewonnen werden, allerdings blieben sowohl der Weißgrad mit 42%-ISO als auch die Kappazahl mit knapp 10 etwas hinter den Erwartungen zurück. Eine größere Abweichung ließ sich zudem bei der Viskosität beobachten. Tabelle 28 fasst diese wichtigen Zielgrößen zusammen.

**Tabelle 28. Vergleich der beiden Faserstoffe aus dem dreistufigen Sodaprozess (Wäsche-Vorhydrolyse-Soda)**

| | IHW | JRS |
|---|---|---|
| | $W_{H20}$ $VH_{H2SO4}140$ $Soda_{20}165$ | $W_{H20}$ $VH_{H2SO4}140$ $Soda_{20}165$ |
| Gesamtausbeute, % | 35,6 | 38,6 |
| Kappazahl | 7,2 | 9,8 |
| Viskosität, ml/g | 650 | 730 |
| Weißgrad, %-ISO | 46,1 | 42,1 |
| Asche, % | 0,9 | 1,3 |

Der dreistufig aufgeschlossene Zellstoff $WH_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{20}170$ (DUC) wurde anschließend gemäß der in AP 3 optimierten Bedingungen in der TCF-Sequenz O-$P_1$-$P_2$-A gebleicht.

Da die Versuche am IWH gezeigt haben, dass die Zugabe von MgSO4 in der O-Stufe keine merklichen Verbesserungen hinsichtlich der Viskosität bringt und sich sogar negativ auf die Delignifizierungsrate auswirkt, wurde bei der Nachkochung im JRS-Labor darauf verzichtet.

Tabelle 29 stellt die Bedingungen der optimierten TCF-Bleichsequenz dar.

**Tabelle 29. Bedingungen der Bleichsequenz O-P1-P2 für den Zellstoff nach dem dreistufigen Wäsche-Vorhydrolyse-Sodaaufschluss ($W_{H2O}$ $VH_{H2SO4}$ $Soda_{20}170$).**

| | O | P1 | P2 | A |
|---|---|---|---|---|
| Stoffdichte, % | 10 | 10 | 10 | 3 |
| $H_2SO_4$, % | - | - | - | 3,6 |
| MgSO4, % | - | 0,2 | 0,2 | - |
| NaOH, % | 3 | - | - | - |
| $H_2O_2$, % | - | 2,5 | 2,5 | |
| Start-pH | 12-12,3 | 10,5 | 10,5 | 2 |
| $O_2$-Druck, bar | 6 | - | - | - |
| Temperatur, °C | 90 | 70 | 70 | 60 |
| Verweilzeit, min | 60 | 60 | 60 | 60 |

Die im AP 2 auf Basis der für den dreistufig erzeugten Sodazellstoff $W_{H2O}VH_{H2SO4}140Soda_{28}160$ optimierten Bleichbedingungen erhaltenen Ergebnisse konnten im JRS-Labor nicht vollständig erreicht werden. Nach den beiden P-Stufen und der abschließenden A-Stufe konnte der Weißgrad nur auf etwa 77 – 78 %-ISO erhöht werden, zu wenig für die Herstellung von Lyocellfasern. Und auch die Viskosität lag mit 460 ml/g nicht innerhalb des erforderlichen Bereiches (370 – 440 ml/g). Lediglich die Kappazahl war mit 2,3 gegenüber 2,0 am IHW nahezu vergleichbar. Daher wurde auf die Analyse weiterer Parameter wie Eisengehalt usw. verzichtet.

Charakterisierung des dreistufig aufgeschlossenen und gebleichten Zellstoffs für die Lyocellfaserherstellung:

| | IHW | JRS |
|---|---|---|
| | $W_{H2O}V_{H2SO4}140Soda_{28}160$ | $W_{H2O}V_{H2SO4}140Soda_{20}170$ |
| Zellstoffausbeute, % | 27 | 31,4 |
| Weißgrad, %-ISO | 79,5 | 77,6 |
| Kappazahl | 2,0 | 2,3 |
| Cuen-Viskosität, ml/g | 400 | 460 |
| Lignin, % | 0,1 | n.b. |
| R18-Wert, % | 95,4 | 94,8 |
| R10-Wert, % | 87,0 | 86,5 |
| Asche, % | 0,16 | 0,17 |

**Arbeitspaket 5: Analyse der Zellstoffe**

Sämtliche Zellstoffe und auch Rohstoffe aus den Arbeitspaketen 1, 2 und 3 wurden umfangreich analysiert.

Die Rohstoffanalyse der verschiedenen Weizenstrohchargen umfasste folgende Charakteristika:

- Trocken- u. Aschegehalt (einschl. Bestimmung des Silikatgehalts)
- Kohlenhydratgehalt u. -zusammensetzung (Cellulose, Hemicellulosen)
- Ligningehalt (aschefreier Hydrolyserückstand)
- Extraktstoffgehalt

- Gehalt an ausgewählten Metallionen (schwerpunktmäßig Eisen, Calcium u. Magnesium)

Bei der Analyse der Zellstoffe wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

- Zellstoffausbeute
- Kappazahl (Restligningehalt)
- Weißgrad
- Cuen-Viskosität
- Kohlenhydratgehalt u. -zusammensetzung (Cellulose, Hemicellulosen)
- Ligningehalt
- Aschegehalt
- R18 und R10-Werte
- Gehalt an ausgewählten Metallionen (schwerpunktmäßig Eisen, Calcium u. Magnesium)

Die Ergebnisse dieser Analysen sind in den Ergebnissen der Arbeitspakete 1, 2 und 3 dargestellt und diskutiert (siehe oben).

**Arbeitspaket 6: Anwendungstechnische Untersuchungen**

Im sechsten Arbeitspaket ging es darum, beim Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK) im Unterauftrag des Projektpartners JRS Laborspinnversuche durchzuführen. Die Spinnlösung sollte charakterisiert und die Verarbeitbarkeit zur Stapelfaser geprüft werden. Dabei wurden die Parameter während des Spinnprozesses erfasst und bewertet. Schließlich erfolgte die qualitative Untersuchung der hergestellten Fasern, im Wesentlichen mechanische Kennwerte. Die erhaltene Viskosefaser sollte eine Reißkraft von ca. 40 cN/tex, eine Dehnung von ca. 15% und eine Schlingenfestigkeit von ca. 15 cN/tex aufweisen.

Für die Laborspinnversuche beim TITK wurde in Arbeitspaket 3 ein Zellstoffmuster im Kg-Maßstab hergestellt und an das TITK verschickt. Dort wurde dann eine analytische Charakterisierung sowie Zellstofftestung im zunächst kleinen Labormaßstab bezüglich der Eignung im Lyocell-Prozess durchgeführt. Die nachfolgend dargestellten Informationen und Ergebnisse wurden aus dem Bericht des TITKs entnommen. Der vollständige Bericht findet sich zudem im Anhang.

Bei der analytischen Charakterisierung wurden folgende Bestimmungen durchgeführt:

- *Carbonylgruppengehalt:*
  Der Gehalt an Carbonylgruppen wurde bestimmt mittels Extinktionsmessung bei 530 nm nach Reaktion mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung (an Anlehnung an Szabolcz (1961)).
- *Carboxylgruppengehalt:*
  Die Bestimmung des Carboxylgruppengehaltes erfolgte durch komplexometrische Rücktitration von Zink-Ionen nach Entfernung enthaltener Metall-Ionen des Zellstoffes in einem ersten Schritt und Zusatz von Zinkacetatlösung in einem zweiten Schritt (an Anlehnung an Doering (1956)).

- *Gehalt an Schwermetall-, Alkali- und Erdalkali-Ionen:*
  Die Bestimmung der Schwermetall- sowie Alkali- und Erdalkali-Ionen erfolgte nach Mikrowellenaufschluss gemäß DIN EN ISO 11885 (E22).
- *Cuoxam-DP:*
  Die Bestimmungsmethode basiert auf einem internen Standard. Dafür werden die Grenzviskositäten (η; Einheit ml/g) mittels Kapillarviskosimeter in Cuoxam bestimmt. Der Cuoxam-DP ist nach folgender Gleichung ermittelbar: $\text{Cuoxam-DP} = 2 \cdot [\eta]_{\text{Cuoxam}}$
- *Molmassenverteilung mittels GPC-Untersuchung:*
  Untersuchungen zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Cellulose wurden ausgeführt durch GPC-Analyse im Lösemittel Dimethylacetamid / LiCl unter Verwendung einer GPC-Anlage mittels Triple-Detektion (Malvern Panalytical).

Die Ergebnisse der Zellstoffcharakterisierung vom TITK sind in Tabelle 30 und Abbildung 32 dargestellt.

**Tabelle 30. Ergebnisse der Zellstoffcharakterisierung (Quelle: TITK-Bericht).**

| Probe | Soda TCF aus Weizenstroh |
|---|---|

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Zellstofftestung:** | | | |
| Cuoxam-DP | | | **497** |
| Carboxylgruppengehalt | | µmol/g | 30,1 |
| Carbonylgruppengehalt | | µmol/g | 28,2 |
| Gehalt an Schwermetallionen | | ppm | **81** |
| davon | Fe / Cu / Mn | ppm | 78 / 0,95 / 0,72 |
| | Co / Ni | | < 0,1 / 0,74 |
| Gehalt an Alkali- und Erdalkaliionen | | ppm | **126** |
| davon | Na / K | ppm | 53 / 23 |
| | Mg / Ca | | 33 / 17 |
| **Ergebnisse der GPC-Untersuchung:** | | | |
| Mn | | Daltons | 64.060 |
| Mw | | Daltons | 204.938 |
| Mz | | Daltons | 458.778 |
| Mw/Mn | | | 3,2 |

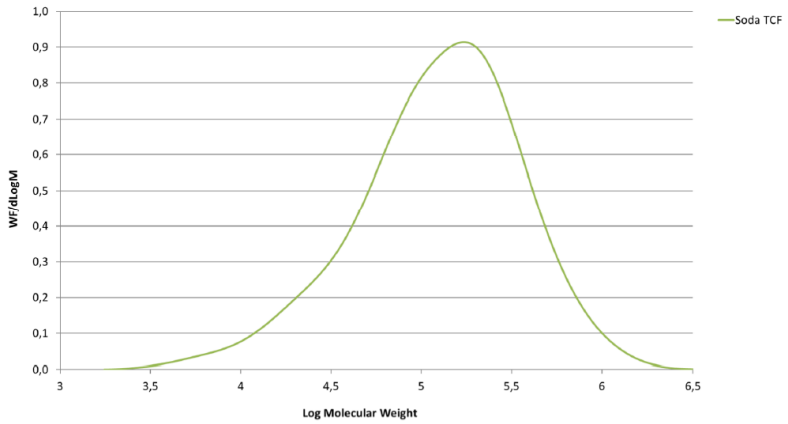



**Abbildung 32. Molmassenverteilung der Probe Soda TCF aus Weizenstroh, ermittelt durch GPC-Untersuchung (Quelle: TITK-Bericht).**

Der Cuoxam-DP der Probe Soda TCF war mit 497 auf einem etwas niedrigen Level für Lyocell-Anwendungen. Die Polydispersität (Mw/Mn) der Probe wurde mit 3,2 ermittelt, sodass die Probe eine vergleichsweise enge Molmassenverteilung aufweist. Die ermittelte Molmassenverteilung ist in Abbildung 32 grafisch dargestellt. Die Gehalte an Carboxyl- und Carbonylgruppen lagen in einem typischen Bereich.

Die ermittelten Schwermetallgehalte, insbesondere der Eisengehalt, der Probe Soda TCF liegen signifikant über dem für Lyocell-anwendungen empfohlenen Grenzwert von 10 ppm (Summe Schwermetalle). Deshalb erfolgte bei der im Labormaßstab hergestellten Celluloselösung eine Bestimmung der onset-Temperatur mittels Sicherheitskalorimeter.

Im nächsten Schritt erfolgte die Herstellung und analytische Charakterisierung einer Spinnlösung sowie ein Spinnversuch unter Verwendung der Zellstoffprobe in NNMO im kleinen Labormaßstab. Die Zellstoffprobe wurde zunächst in Wasser mittels Ultra-Turrax aufgeschlagen und abgepresst. Die Lösungsherstellung erfolgte mit einer angestrebten Cellulosekonzentration von 12,5% in einem Laborplanetenmischer LPM 1 (Abbildung 33), ausgehend von einer Suspension des abgepressten Zellstoffes in 60%iger wässriger NMMO-Lösung (Stabilisator: 0,5% Propylgallat, bezogen auf Cellulose), unter Scherung, bei 80-99 °C Massetemperatur und vermindertem Druck (500-40 mbar). Nach beendeter Wasserentfernung (Vorliegen von NMMO- Monohydrat) schloss sich eine Nachlösezeit von 60 min bei 89 °C Massetemperatur und 300 mbar Unterdruck zur Homogenisierung der hergestellten Celluloselösung an.

**Abbildung 33. Laborplanetenmischer LPM 1, eingesetzt zur Spinnlösungsherstellung (Quelle: TITK-Bericht).**

Die analytische Charakterisierung der hergestellten Spinnlösung erfolgte mittels folgender Methoden:

- Bestimmung des Feststoffgehalts durch Ausfällen, Waschen und Trocknung
- Bestimmung des Cuoxam-DP der ausgefällten Cellulose
- Optische Charakterisierung der Celluloselösung mittels Polarisationsmikroskopie
- Rheologische Charakterisierung der Polymerlösung
- Bestimmung der onset-Temperatur der Spinnlösung mittels Sicherheitskalorimeter RADEX aufgrund der hohen Schwermetallgehalte der Zellstoffprobe

Zur rheologischen Charakterisierung wurde ein Rotationsrheometer Haake MARS mit Kegel-Platte-Geometrie (C35/4°) eingesetzt, wobei die Bestimmung der Nullscherviskosität bei 85 °C mittels Rotationsversuch (Kriechversuch, Schubspannung 90 Pa) erfolgte. Weiterhin wurden Oszillationsmessungen bei 60 / 85 / 95 und 110 °C als Frequenztests durchgeführt und zur Ermittlung der Masterkurve sowie des Relaxationszeitspektrums (Referenztemperatur 85 °C) genutzt. Die rheologische Uneinheitlichkeit Uη wurde aus dem Verhältnis der Nullscherviskosität ($\eta_0$) und der komplexen Viskosität ($\eta^{*\#}$) am cross over ermittelt. Die Ergebnisse dieser analytischen Charakterisierung sind in der nachfolgenden Tabelle 31 aufgeführt, sowie den Abbildungen 34 und 35 dargestellt.

**Tabelle 31. Ergebnisse der analytischen Lösungscharakterisierung (Quelle: TITK-Bericht).**

| **Probe** | | **LPM25057** |
|---|---|---|
| **Analytische Lösungscharakterisierung:** | | |
| Feststoffgehalt | % | 12,4 |
| Cuoxam-DP der ausgefällten Cellulose (Lösen) | | 468 |
| Onset-Temperatur | °C | 157 |
| **Rheologische Charakterisierung:** | | |
| Nullscherviskosität (85 °C) | Pas | 3.409 |
| Winkelgeschwindigkeit (cross over)* | rad/s | 8,6 |
| Speichermodul (cross over)* | Pa | 3.798 |
| Plateaumodul | Pa | 23.800 |
| Relaxationszeit $\lambda_m$ bei $H^*_m$** | s | 1,6 |
| Häufigkeit $H^*_m$ bei $\lambda_m$ ** | Pas | 558 |
| Rel. Häufigkeit H* bei λ ~ 100 s | % | 26 |
| Rheologische Uneinheitlichkeit $U_\eta$ | | 4,5 |

* ermittelt aus Masterkurven bei 85 °C Referenztemperatur (Abbildung 34).

** ermittelt aus gewichteten Relaxationsspektren (Abbildung 35).

Die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Spinnlösungsprobe LPM25057 lagen in einem für Lyocell-Anwendungen geeigneten Bereich. Die ermittelten Masterkurven sowie das gewichtete Relaxationszeitspektrum (Referenztemperatur: 85 °C) sind in den Abbildungen 34 und 35 dargestellt.

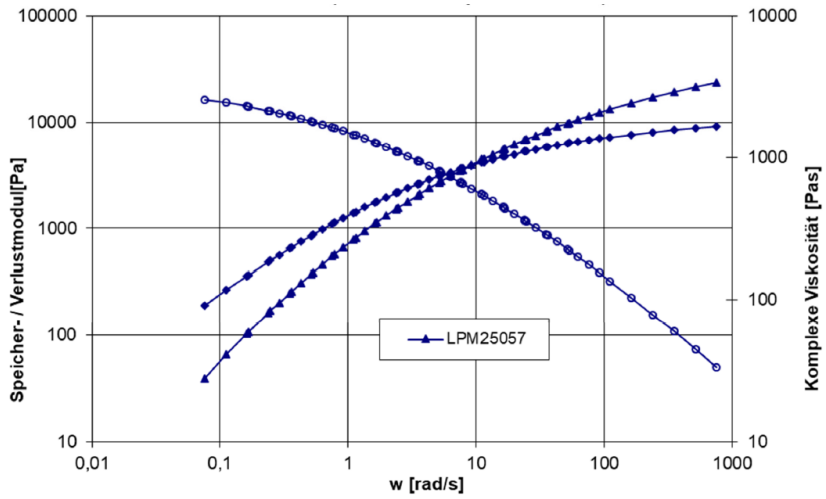



**Abbildung 34. Masterkurven der Spinnlösung LPM25057 (Dreiecke: Speichermodul; Vierecke: Verlustmodul; offene Kreise: komplexe Viskosität; Quelle: TITK-Bericht).**

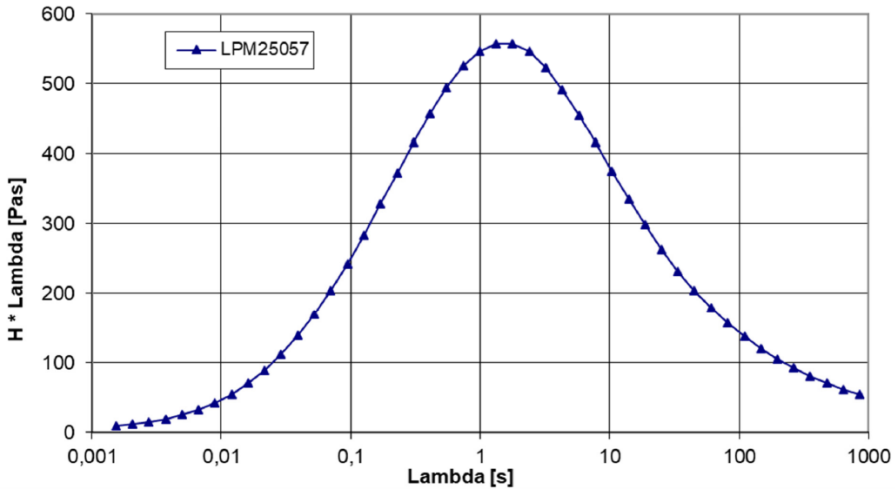



**Abbildung 35. Gewichtetes Relaxationsspektrum der Spinnlösung LPM25057 (Quelle: TITK-Bericht).**

Trotz der signifikant erhöhten Schwermetallgehalte der Celluloseprobe lag die ermittelte onset-Temperatur der Spinnlösung LPM25057 mit 157 °C in einem typischen Bereich für Lyocell-Spinnlösungen. Der ermittelte Feststoffgehalt (12,4%) sowie der Cuoxam-DP der ausgefällten Cellulose von 468 lagen im erwarteten Bereich nach der Lösungsherstellung. Die mikroskopische Betrachtung der Spinnlösung (Abbildung 36) zeigte noch geringe Anteile ungelöster Faserbruchstücke.

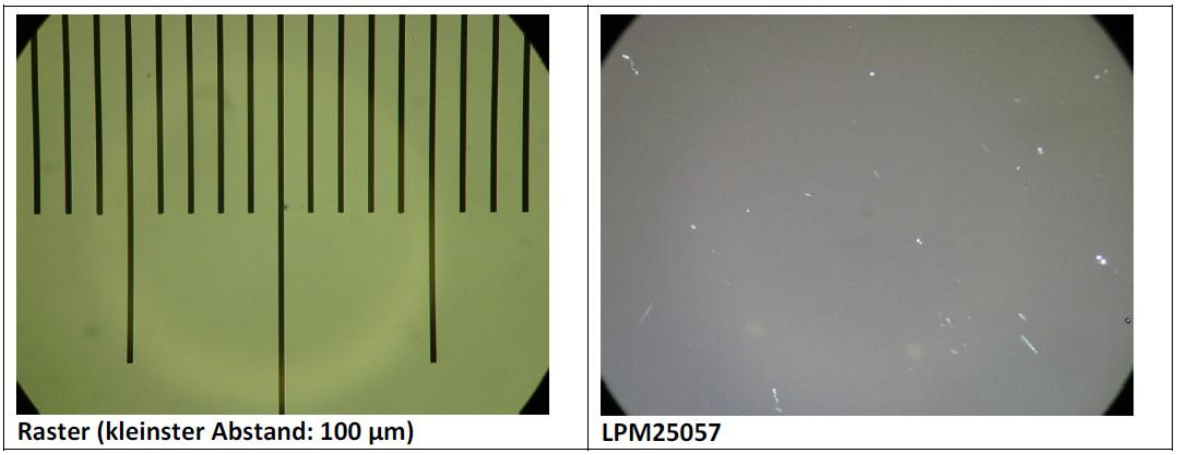



**Abbildung 36. Mikrobilder der hergestellten Spinnlösung (Hellfeld, 10x-Objektiv) sowie Raster zum Größenvergleich (Quelle: TITK-Bericht).**

Im nächsten Schritt erfolgte ein Laborspinnversuch zur Herstellung von Stapelfasern unter Verwendung der Spinnlösung LPM25057. Die hergestellte Celluloselösung LPM25057 wurde mittels Trocken-Nass-Spinnprozess zu Stapelfasern mit einer angestrebten Einzelfaserfeinheit von 1,7 dtex verformt. Dafür wurde die Celluloselösung nach ihrer Herstellung in eine Laborkolbenspinnanlage (Abbildung 37) überführt und ca. 20 h bei 75 °C temperiert und entgast. Der Spinnprozess erfolgte unter Einsatz einer Edelstahldüse (100 µm Austrittsdurchmesser / 30 Kapillaren) bei Abzugsgeschwindigkeiten von 30 m/min. Vor der Düse wurde ein Sicherheitsfilterpaket mit 40 / 25 / 40 µm Maschenweite eingesetzt.

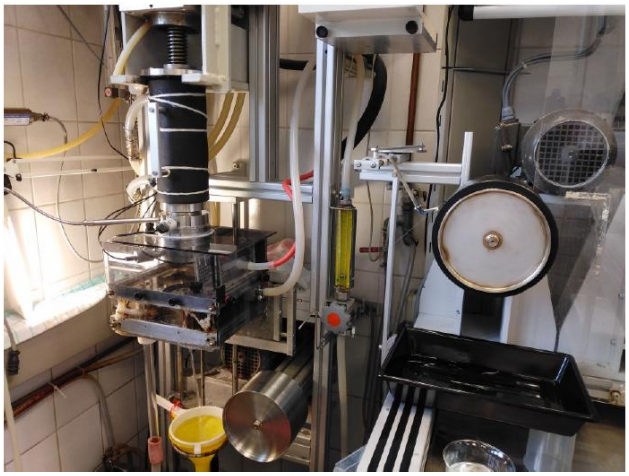


**Abbildung 37. Laborspinnbad, genutzt für Spinnversuch (Quelle: TITK-Bericht).**

Mit der hergestellten Spinnlösung LPM25057 war ein erfolgreicher Laborspinnversuch zur Herstellung von Stapelfasern mit einer angestrebten Feinheit von 1,7 dtex möglich. Während des kurzen Laborspinnversuches kam es allerdings zu wenigen Kapillarabrissen, weshalb das Spinnverhalten nicht als stabil einzuschätzen ist und weiterer Optimierungsbedarf besteht.

Nach Beendigung des Spinnversuches wurden die hergestellten Fasern auf eine Länge von ca. 40 mm geschnitten, im Becherglas gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 65 °C getrocknet.

Die angewendeten Spinnbedingungen sowie die ermittelten Eigenschaften der hergestellten Fasern sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Die Fasereigenschaften wurden nach DIN EN ISO 1973: 1995-12 (Feinheit), DIN EN ISO 5079 (feinheitsbezogene Reißkraft und Reißdehnung) und DIN 53843, Teil 2 (Schlingenfestigkeit) bestimmt.

**Tabelle 32. Spinnbedingungen und Fasereigenschaften der hergestellten Cellulosefasern.**

| **Spinnversuch** | | **LPM25057** |
|---|---|---|
| **Spinnbedingungen:** | | |
| Spinnmassetemperatur | °C | 86 |
| Düsenlochdurchmesser | µm | 100 |
| Kapillaranzahl | | 30 |
| Spinndruck | bar | 23 |
| Luftspalt | mm | 30 |
| Spinnbadtemperatur | °C | 8 |
| Spinngeschwindigkeit | m/min | 30 |
| Spinnverhalten | | Wenige Kapillarrisse |
| **Faserprüfung:** | | |
| Feinheit | dtex | 1,73 |
| Höchstzugkraft | cN | 6,5 |
| Höchstzugkraft Variation | % | 16,4 |
| Feinheitsbezogene Reißkraft, kond. | cN/tex | 37,9 |
| Dehnung, kond. | % | 11,2 |
| Schlingenfestigkeit | cN/tex | 12,7 |
| E-Modul 0,5 – 0,7% | cN/tex | 1.160 |
| Faser-DP (Cuoxam) | | 465 |

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die prinzipielle Möglichkeit der gelieferten Weizenstroh-Zellstoffprobe für eine Auflösung in NMMO sowie anschließende Trocken-Nass-Verformung zu Stapelfasern zunächst durch Untersuchungen im kleinen Labormaßstab aufgezeigt werden konnte.

Allerdings besteht für weitere Untersuchungen und vor allem für eine mögliche Maßstabsvergrößerung die Notwendigkeit einer weiteren Aufreinigung des Zellstoffes, insbesondere zur Verringerung des hohen Eisengehaltes.

Die textilphysikalischen Eigenschaften der hergestellten Fasern zeigten bereits ein gutes Niveau und sollten eine textile Verarbeitbarkeit gewährleisten.

**Technologische Umsetzbarkeit der Verfahrensvarianten**

Bevor weitere anwendungstechnische Untersuchungen in einem größeren Maßstab, ggfs. an Proben aus der Versuchsproduktion, unternommen wurden, sollten die am IHW entwickelten Verfahrensvarianten aus den Arbeitspaketen 1–3 vergleichend, insbesondere hinsichtlich technologischer Umsetzbarkeit diskutiert werden. Dazu ist in Abbildung 38 eine Übersicht der Verfahrensvarianten dargestellt. In dieser Übersicht wurde der Aufschluss- und Bleichprozess auf den Output von 1 t gebleichter Zellstoff normiert und der Input an Weizenstroh und Chemikalien entsprechend berechnet.

Zu Verfahrensvariante 1 (einstufiger Sodaaufschluss + 5-stufige TCF-Bleiche):

Verfahrensvariante 1 wurde dahingehend entwickelt, den bestehenden Prozess im Produktionswerk Dunacell möglichst wenig zu modifizieren, d. h. insbesondere keine Verfahrensschritte zu implementieren, die eine Installation von neuen Anlagenteilen bedürfen. Der Sodaaufschluss wurde im Rahmen der technologischen Gegebenheit im Produktionswerk angepasst und darauf ausgelegt, die Zielproduktion/-kapazität von 90 t/Tag zu halten. Der erhaltene, ungebleichte Soda-Weizenstrohzellstoff wird dann in einer 5-stufigen TCF-Sequenz gebleicht. Hierbei sollen folgende Änderungen vorgenommen werden:

- Nach der Sauerstoffdelignifizierung (O-Stufe) soll die bestehende P-Stufe zu einer CE-Stufe (Alkaliextraktion) umfunktioniert werden. Dies stellt die größte Herausforderung dar. Wie man in Abbildung 38 erkennen kann, werden mit 1.195,9 t/t gebl. Zellstoff beträchtliche Mengen an NaOH in der CE-Stufe eingesetzt. Aus technologischer und wirtschaftlicher Sicht, muss das hochalkalische Waschfiltrat nach der CE-Stufe daher rezykliert werden. Eine Möglichkeit besteht in der Rückführung des Filtrats in den Aufschluss- bzw. Kochprozess. Hier ist nicht nur die reine NaOH-Menge, sondern auch die NaOH-Konzentration im Filtrat entscheidend. Beides muss zur für den Aufschluss verwendeten Weißlauge passen. Die im CE-Filtrat gelösten Hemicellulosen sollten bei der Rückführung in den Aufschluss kein Problem darstellen. Die Ablauge des Aufschlusses wird dann in den Rückgewinnungskreislauf überführt. Das zurückgewonnene NaOH (wahrscheinlich mit gewissen Anteilen an $Na_2CO_3$) soll dann wieder in der CE-Stufe und nicht im Aufschluss eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, zumindest Teile des CE-Filtrats in der O-Stufe und/oder in der CE-Stufe selbst wiedereinzusetzen.
  Zur technologischen Umsetzung der CE-Stufe im Prozess des Produktionswerks Dunacell ist die Verbesserung der Wascheffizienz vor und nach der CE-Stufe essentiell, vielleicht sogar die Grundvoraussetzung. Je besser die Wäsche und Entwässerung nach der CE-Stufe funktioniert, desto mehr NaOH kann im Kochprozess wieder eingesetzt und Chemikalienverluste minimiert werden. Außerdem findet durch die nachfolgende saure Peroxidbleiche ($P_A$-Stufe) ein beträchtlicher pH-Wechsel von pH 12 in der CE-Stufe zu pH 2 in der $P_A$-Stufe statt. Je besser hier die Wäsche und Entwässerung nach der CE-Stufe funktioniert, desto weniger $H_2SO_4$ muss in der $P_A$-Stufe eingesetzt werden, um den sauren pH-Wert einzustellen. Je besser die Wäsche und vor allem Entwässerung vor der CE-Stufe funktioniert, könnte an dieser Stelle desto mehr CE-Filtrat rezykliert werden.
- Nach der CE-Stufe soll die bestehende saure Waschstufe (A) in eine saure P-Stufe ($P_A$) umgewandelt werden. Hierfür ist lediglich die zusätzliche Zugabe von $H_2O_2$ erforderlich. Dies, der Start-pH und die Verweilzeit sind dann für die Einstellung der Cuen-Viskosität verantwortlich.
- Nach der $P_A$-Stufe wird der Zellstoff mit Peroxid (P) auf die erforderliche Weiße von > 80 %ISO gebleicht. Eine Sauerstoff-Unterstützung der P-Stufe ($P_O$) ist nur erforderlich, wenn der gewünschte Weißgrad und die Kappazahl (< 5) nicht erreicht wird.

- Als letzte Stufe ist im aktuellen Prozess im Produktionswerk Dunacell eine P-Stufe vorgesehen, die zu einer A-Stufe umgewandelt werden soll. Hier soll durch Zugabe von $H_2SO_4$ ein pH-Wert von 2,0 eingestellt werden. Die restlichen Parameter (Temperatur, Verweilzeit) bleiben unverändert.

Die benötigten Mengen an Rohstoff (Stroh) und Chemikalien über Aufschluss und Bleiche zur Herstellung von 1 t gebleichten Zellstoff sind in Abbildung 38 dargestellt.

Zu Verfahrensvariante 2 (zweistufiger Vorhydrolyse-Sodaaufschluss + 4-stufige TCF-Bleiche):

Verfahrensvariante 2 wurde dahingehend entwickelt, den bestehenden Prozess im Produktionswerk Dunacell so zu modifizieren, dass er einem state-of-the-art Vorhydrolyse-Sodaprozess entspricht. Für die Implementierung einer Vorhydrolysestufe in den Prozess müsste natürlich in entsprechende Aggregate investiert werden. Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, konnte es im Rahmen dieses Vorhabens nicht gelingen einen Zellstoff herzustellen, der den Anforderungen für die Umsetzung zu Lyocellfasern entspricht. Der Zielweißgrad von mindestens 80 %ISO und eine Cuen-Viskosität von 370–440 mL/g konnten nicht erreicht werden. Der Hemicellulosengehalt im gebleichten Zellstoff war außerdem mit 9,3% zu hoch (gefordert waren < 5%).

Zu Verfahrensvariante 3 (dreistufiger Wäsche-Vorhydrolyse-Sodaaufschluss + 3-stufige TCF-Bleiche):

Verfahrensvariante 3 wurde in diesem Vorhaben entwickelt, weil die Ergebnisse aus Verfahrensvariante nicht zufriedenstellend waren. Durch die Entwicklung und Implementierung einer Waschstufe konnte die Effizienz der Vorhydrolyse deutlich verbessert werden. Nach dem Sodaaufschluss wurden Zellstoffe erhalten, die bereits einen Hemicellulosengehalt von unter 5% und eine Kappazahl von unter 5 aufwiesen. Die TCF-Bleiche wurde dahingehend vereinfacht, dass nur zwei P-Stufen erforderlich sind, um den gewünschten Weißgrad von mindestens 80 %ISO zu erreichen und die Cuen-Viskosität in den gewünschten Bereich von 370–440 mL/g einzustellen.

Die Waschstufe kann in der aktuellen Form, mit Verweilzeiten von 24 Std., nicht umgesetzt werden. Hier müssten deutlich kürzere Verweilzeiten gewählt werden. Für die Waschstufe müsste genauso wie für die Vorhydrolyse in neue Aggregate/Reaktoren investiert werden.

| | ROHSTOFF: | Weizenstroh | | | | | GEBLEICHTER ZELLSTOFF | | EIGENSCHAFTEN: | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | SODAAUFSCHLUSS (Soda$_{24}$170$^{30}$) | BLEICHE: | | | | | |
| | INPUT (atro): | | | 3,1 t | O CE $P_A$ P A | | OUTPUT (atro): | 1 t | Weißgrad, %ISO: | 82,8 |
| | | | | | | | | | Kappazahl: | 2,7 |
| | CHEMIKALIEN: | | | | | ∑ | | | Cuen-Viskosität, mL/g: | 390 |
| | NaOH: | | | 750,0 kg (=24%) | 40,3 1195,9 26,9 | 2013,1 kg | | | Glucose, %: | 93,7 |
| | $H_2SO_4$: | | | | 115,6 48,4 | 163,9 kg | | | Xylose, %: | 4,6 |
| | $H_2O_2$: | | | | 6,7 | 6,7 kg | | | Lignin, %: | 1,0 |
| | $MgSO_4$: | | | | 4,0 | 4,0 kg | | | R18, %: | 92,8 |
| | DTPA: | | | | | | | | Asche, %: | 0,2 |
| | | | | | | | | | $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, ppm: | < 50 |
| | AUSBEUTE: | | | 43 % | | 75 % | AUSBEUTE (gesamt): | 32 % | $Fe^{2+/3+}$, ppm: | 80 |
| 2 | | | VORHYDROLYSE ($VH_{H2SO4}$) | SODAAUFSCHLUSS (Soda$_{20}$165$^{45}$) | BLEICHE: | | | | | |
| | INPUT (atro): | | 3,6 t | 2,5 t | O Q P A | | OUTPUT (atro): | 1 t | Weißgrad, %ISO: | 78,2 |
| | | | | | | | | | Kappazahl: | 1,9 |
| | CHEMIKALIEN: | | | | | ∑ | | | Cuen-Viskosität, mL/g: | 350 |
| | NaOH: | | | 714,3 kg (=29%) | 33,0 22,0 | 769,3 kg | | | Glucose, %: | 87,3 |
| | $H_2SO_4$: | | | | 8,8 39,6 | 48,4 kg | | | Xylose, %: | 9,3 |
| | $H_2O_2$: | | | | 38,5 | 38,5 kg | | | Lignin, %: | |
| | $MgSO_4$: | | | | 3,3 5,5 | 8,8 kg | | | R18, %: | 92,4 |
| | DTPA: | | | | 2,2 | 2,2 kg | | | Asche, %: | |
| | | | | | | | | | $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, ppm: | |
| | AUSBEUTE: | | 70 % | 44 % | | 92 % | AUSBEUTE (gesamt): | 28 % | $Fe^{2+/3+}$, ppm: | |
| 3 | | WÄSCHE ($W_{H2O}$) | VORHYDROLYSE ($VH_{H2SO4}$) | SODAAUFSCHLUSS (Soda$_{28}$160$^{45}$) | BLEICHE: | | | | | |
| | INPUT (atro): | 3,7 t | 3,3 t | 2,3 t | P P A | | OUTPUT (atro): | 1 t | Weißgrad, %ISO: | 79,5 |
| | | | | | | | | | Kappazahl: | 2,0 |
| | CHEMIKALIEN: | | | | | ∑ | | | Cuen-Viskosität, mL/g: | 400 |
| | NaOH: | | | 1037 kg (=45%) !!! | 10,2 5,1 | 1052,3 kg | | | Glucose, %: | 94,5 |
| | $H_2SO_4$: | | | | 36,5 | 36,5 kg | | | Xylose, %: | 5,2 |
| | $H_2O_2$: | | | | 25,4 25,4 | 50,8 kg | | | Lignin, %: | 0,1 |
| | $MgSO_4$: | | | | 2,0 2,0 | 4,1 kg | | | R18, %: | 95,4 |
| | DTPA: | | | | | | | | Asche, %: | 0,2 |
| | | | | | | | | | $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, ppm: | < 100 |
| | AUSBEUTE: | 89 % | 70 % | 44 % | | 98 % | AUSBEUTE (gesamt): | 27 % | $Fe^{2+/3+}$, ppm: | 44 |

**Abbildung 38. Vergleich der 3 entwickelten Verfahrensvarianten für die Herstellung von Chemiezellstoff aus Weizenstroh für die Erzeugung von Lyocellfasern.**

**Referenzen:**


Bajpai, P. (2018): Chapter 12 – Pulping Fundamentals. In: *Biermann's Handbook of Pulp and Paper, Vol. 1: Raw Material and pulp Making*, 295–351. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00012-4.

Doering, H. (1956): Determination of Carboxyl Groups in Cellulose by Complexometry. *Das Papier,* **10**, 140–141.

Ek, M., Gierer, J., Jansbo, K. und Reitberger, T. (1989): Study on the Selectivity of Bleaching with Oxygen-Containing Species. *Holzforschung*, **43**, 391–396.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR): Verbundvorhaben: Herstellung von Spezialzellstoffen aus alternativen Rohstoffen für hochwertige Anwendungen (HeSpeRoh). Abschlussbericht. https://projekte.fnr.de/fileadmin/projektdatenbank/22000517.pdf, zuletzt aufgerufen am: 16.04.2026.

Gellerstedt, G. und Li, J. (2008): Improved lignin properties and reactivity by modifications in the autohydrolysis process of aspen wood. *Industrial Crops and Products*, **27**, 175–181. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.022.

Gütsch, J.S., Nousiainen, T. und Sixta, H. (2012): Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of Eucalyptus globulus wood. *Bioresource Biotechnology*, **109**, 77–85. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.018.

Hämäläinen, H., Aksela, R., Rautiainen, J., Sankari, M., Renvall, I. und Paquet, R. (2007): Silicate-Free Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps: Efficiency of Polymeric Stabilizers. *International Mechanical Pulping Conference*.

Han, Q., Jin, Y., Jameel, H., Chang, H., Phillips, R. und Park, S. (2015): Autohydrolysis Pretreatment of Waste Wheat Straw for Cellulosic Ethanol Production in a Co-located Straw Pulp Mill. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **175**, 1193–1210. DOI: https://doi.org/10.1007/s12010-014-1349-5.

Hobbs, G.C. (1994): The Role of Radical Species in Peroxide Bleaching Processes. Dissertation. University of Tasmania.

Kosan, B., Thümmler, K., Meister, F. und Römhild, K. (2024): Suitable dissolving pulps and their impacts on solution spinning of cellulose man-made fibers. *Cellulose*, **31**, 1941–1955. DOI: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2927776/v1.

Nawaz, M.A., Zakharenko, A.M., Zemchenko, I.V., Haider, M.S., Ali, M.A., Imtiaz, M., Chung, G., Tsatsakis, A., Sun, S. und Golokhvast, K.S. (2019): Phytolith Formation in Plants: From Soil to Cell. *Plants*, **8**(8), 249. DOI: https://doi.org/10.3390/plants8080249.

Paulitz, J., Sigmund, I., Kosan, B. und Meister, F. (2017): Lyocell fibers for textile processing derived from organically grown hemp. Procedia Engineering, 200, 260–268. DOI: https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.037.

Sandeep, B., Ravi, Y., Janardan, P. und Johar, R.C. (2012): Importance of Raw Material Preparation in Wheat Straw Based ECF Pulp Plant – An Experience. Ippta, 24(3), 37–40.

Szabolcs, O. (1961): Eine Kolorimetrische Methode zur. Bestimmung der reduzierenden Carbonyl Gruppen in der Cellulose. *Das Papier*, **15**, 41–45.

Tang, W., Wu, X., Huang, C., Huang, C., Lai, C. und Yong, Q. (2019): Enhancing enzymatic digestibility of waste wheat straw by presoaking to reduce the ash-influencing effect on autohydrolysis. *Biotechnology for Biofuels*, **12**(1), 1–11. DOI: https://doi.org/10.1186/S13068-019-1568-7/FIGURES/3

## 2. Verwertung

### a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Von Seiten der Zuwendungsempfänger wurden keine Patentanmeldungen vorgenommen bzw. geplant.

### b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

In diesem Forschungsprojekt konnte im Labor- und Technikumsmaßstab gezeigt werden, dass es möglich ist aus Weizenstroh einen Chemiezellstoff herzustellen, der den Anforderungen für die Umsetzung zu Lyocellfasern entspricht. Hierfür wurden drei Verfahrensvarianten entwickelt:

1) Einstufiger Sodaaufschluss + TCF-Bleiche (O–CE–$P_A$–P–A)
2) Vorhydrolyse-Sodaaufschluss (2-stufig) + TCF-Bleiche (O–A–P–A)
3) Wäsche-Vorhydrolyse-Sodaaufschluss (3-stufig) + TCF-Bleiche ($P_1$–$P_2$–A)

Für die Verfahrensvariante 1 wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner JRS der Aufschluss- und Bleichprozess in der Form angepasst, dass eine Umsetzung im Produktionswerk Dunacell der Fa. JRS technologisch möglich sein sollte. Die Implementierung einer CE-Stufe unter den gewählten Bedingungen bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen, bevor eine endgültige technologische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit gegeben ist. Hierbei stehen vor allem die Frage der Möglichkeit einer Filtratrückführung bzw. -wiederverwendung und die eingeschränkte Effizienz der vorhandenen Wasch- und Entwässerungsaggregate im Fokus.

Es wurde ein gebleichtes Zellstoffmuster aus Verfahrensvariante 1 hergestellt und im Unterauftrag am TITK für anwendungstechnische Untersuchungen (Spinnversuche) eingesetzt. Diese Tests ergaben, dass die prinzipielle Möglichkeit der gelieferten Weizenstroh-Zellstoffprobe für eine Auflösung in NMMO sowie anschließende Trocken-Nass-Verformung zu Stapelfasern zunächst durch Untersuchungen im kleinen Labormaßstab aufgezeigt werden konnte. Allerdings besteht für weitere Untersuchungen und vor allem für eine mögliche Maßstabsvergrößerung die Notwendigkeit einer weiteren Aufreinigung des Zellstoffes, insbesondere zur Verringerung des hohen Eisengehaltes. Die textilphysikalischen Eigenschaften der hergestellten Fasern zeigten bereits ein gutes Niveau und sollten eine textile Verarbeitbarkeit gewährleisten. Weitere Untersuchungen in größerem Maßstab wurden trotz Empfehlung des TITKs nicht vorgenommen bzw. in Auftrag gegeben. Diese Untersuchungen könnten aber mehr Aufschluss darüber ergeben, ob der hohe Eisengehalt im Zellstoff überhaupt problematisch ist, oder ob das Eisen in einer Art im Zellstoff gebunden ist, dass es nicht zu der kritischen Zersetzung des NMMOs führt.

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten hängen somit maßgeblich von der technologischen Umsetzbarkeit der Verfahrensvariante 1 im Produktionswerk Dunacell ab, die noch nicht abschließend bewertet werden konnte, und davon, ob man potenzielle Kunden bzw. Käufer des Zellstoffs davon überzeugen kann, dass sie bei der Herstellung der Lyocellfasern keine Probleme mit dem hohen Eisengehalt im Zellstoff erwarten können.

Generell besteht die Möglichkeit andere alternative Rohstoffe zu verwenden, die im Rahmen des Vorläuferprojekts („HeSpeRoh“, 2019) bereits getestet wurden. Zum Beispiel könnte Miscanthus eingesetzt werden. Hierbei sollte aber genauso darauf geachtet werden, eher einen Rohstoff auszuwählen, der einen geringeren Eisengehalt aufweist als das verwendete Weizenstroh.

Weitere Faktoren für die Berechnung der wirtschaftlichen Erfolgsaussicht sind erforderliche Investitions- und Energiekosten, die auch von vorhandener Infrastruktur und Möglichkeiten wie einer Abwärmenutzung abhängig sind.

Für die Verfahrensvariante 2 besteht noch Optimierungsbedarf hinsichtlich des Gehalts an Hemicellulosen, der nicht auf das geforderte Niveau von < 5% gesenkt werden konnte. Wie zuvor ausführlich dargelegt, wird die Effektivität der Vorhydrolyse durch das Vorhandensein größerer Mengen an anorganischen Komponenten im Stroh stark eingeschränkt. Dies kann nur durch eine Verschärfung der Vorhydrolysebedingungen, z. B. durch einen Mehreinsatz an Schwefelsäure, oder durch eine Vorbehandlung des Strohs zur Ascheentfernung kompensiert werden. Für die Durchführung eines Vorhydrolyse-Sodaaufschluss im Produktionswerk Dunacell müsste das vorhandene Aufschlussaggregat um einen Vorhydrolysereaktor ergänzt oder gänzlich durch ein neues Aufschlussystem ersetzt werden. Dies wäre natürlich mit erheblichen Investitionskosten verbunden.

Mit der Verfahrensvariante 3 konnte gezeigt werden, dass durch eine Vorbehandlung des Strohs, in Form einer Wäsche, der Aschegehalt im Stroh deutlich gesenkt werden konnte. In der anschließenden Vorhydrolyse zeigte sich der positive Effekt der Ascheentfernung in einer deutlich verbesserten Hemicellulosenentfernung. Nach dem anschließenden Sodaaufschluss besaßen die Zellstoffe bereits Hemicellulosengehalte < 5% und Kappazahlen von < 5, d. h. in der Bleiche galt es nur noch den Weißgrad auf das geforderte Niveau von > 80 %ISO anzuheben und die Viskosität einzustellen. Beides gelang.

Wie bei der Verfahrensvariante 1 zeigten sich aber noch zu hohe Eisengehalte im Zellstoff. Wie zuvor bleibt die Frage offen, ob der hohe Eisengehalt im Zellstoff überhaupt problematisch ist, oder ob das Eisen in einer Art im Zellstoff gebunden ist, dass es nicht zu der kritischen Zersetzung des NMMOs führt. Die Waschstufe ist in der aktuellen Form, mit Verweilzeiten von 24 Std., aber nicht im Produktionswerk Dunacell umsetzbar. Hier müsste an einer deutlichen Verkürzung der Verweilzeit gearbeitet werden. Darüber hinaus müsste für die Implementierung einer Waschstufe ebenfalls in zusätzliche Aggregate/Reaktoren investiert werden.

### c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Das Institut für Holzwissenschaften (IHW) konnte durch das Vorhaben wertvolle Erfahrungen im Bereich der Zellstofferzeugung auf Basis von Agrarreststoffen sammeln und das bestehende Knowhow erweitern. Der Anwendungsbereich von Spezial-Cellulosen ist für das IHW von großem Interesse. Insgesamt sieht das IHW in diesem Bereich sehr großes Entwicklungspotenzial. Zurzeit findet ein regelrechter Run auf das Thema Faserstofferzeugung aus Agrarreststoffen statt, sodass die Möglichkeit besteht am IHW einen weltweiten Forschungsstandort zu etablieren. Es wird eine weitere Zusammenarbeit mit dem Projektpartner, der Fa. JRS, angestrebt.

JRS konnte Know-How im Unternehmen im Bereich der Zellstoffherstellung erweitern und wichtige Erfahrungen zur Herstellung einer textilen Stapelfaser aus Stroh sammeln, Folgeprojekten zur Untersuchung der Ergebnisse in größerem Maßstab oder zur Übertragung auf andere Einjahrespflanzen wie Hanf sind möglich.

### d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Um die Frage der technologischen Umsetzbarkeit der Verfahrensvariante 1 im Produktionswerk Dunacell abschließend zu klären, bedarf es noch weiterer Untersuchungen, die in einem weiteren bzw. Anschlussvorhaben vorgenommen werden könnten. Hierbei könnten folgende Punkte bearbeitet bzw. berücksichtigt werden:

- Herstellung einer Zellstoffprobe im Produktionswerk Dunacell unter den herausgearbeiteten Aufschluss- und Bleichbedingungen (Verfahrensvariante 1):
    - Sodaaufschluss: Flotte 3,5:1, 24% NaOH, 170 °C, 30 min
    - O-Stufe: 10% Stoffdichte, 2% NaOH, 5 bar $O_2$, 90 °C, 90 min

  Von diesem industriell erzeugten Zellstoff wird eine ausreichend große Probe dem IHW für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt.
- Einfluss der Effizienz der Wasch- und Entwässerungsaggregate nach der O-Stufe:
    - Verwendung des Original-Zellstoffs vs. entwässert vs. gewaschen (mit def. Wassermenge) und entwässert → Einfluss von Restalkali/carry-over auf die nachfolgende CE-Stufe
- Implementierung der CE-Stufe:
    - Durchführung einer CE-Stufe mit Weißlauge aus dem Rückgewinnungssystem des Produktionswerks Dunacell:
      → sind Verunreinigungen (z. B. anteilig $Na_2CO_3$) problematisch?
      → Passt die NaOH-Konzentration in der Weißlauge für die Nutzung in der CE-Stufe (optimal: 8%)?
      → weitere Optimierung der CE-Stufe unter Verwendung der Weißlauge
    - CE-Filtratrückführung/-wiederverwendung untersuchen:
      → Nachstellung der industriellen Wäsche und Entwässerung im Labor (eingesetzte Wassermenge, max. Trockengehalt nach Entwässerung, Restalkaligehalt) und Gegenüberstellung mit „optimaler“ Laborwäsche und -entwässerung (Orientierung an modernen Wasch- und Entwässerungsaggregaten); Gegenüberstellung mit P1-Stufe (IST-Zustand) → wie wird die Entwässerkeit durch den stark alkalischen Zellstoff nach der CE-Stufe beeinträchtigt?
      → Wiederverwendung des CE-Filtrats im Sodaaufschluss nach Bestimmung des NaOH-Gehalts im Filtrat (ggfs. Zudosierung NaOH); Passt die NaOH-Konzentration im Filtrat zur NaOH-konzentration in der Flotte (optimal: 7%)?
    - Verwendung des nach Industrievorgaben gewaschenen und entwässerten Zellstoffs für die nachfolgende saure $P_A$-Stufe:

→ Welchen pH-Wert hat der Zellstoff? Wieviel Restalkali/carry-over ist vorhanden? Wie muss der $H_2SO_4$-Einsatz in der $P_A$-Stufe angepasst werden um den Ziel-pH-Wert von 2,0 zu erreichen?
→ Gegenüberstellung mit „optimaler“ Laborwäsche und -entwässerung (Orientierung an modernen Wasch- und Entwässerungsaggregaten); Wieviel NaOH und $H_2SO_4$ lässt sich generell einsparen, wenn in moderne und effizientere Wasch- und Entwässerungsaggregate investiert würde?

Wenn diese Untersuchungen eine technologische Umsetzbarkeit und Implementierung der CE-Stufe ergeben, kann in einem entsprechendem Betriebsversuch ein Zellstoff nach der Verfahrensvariante 1 hergestellt werden, der dann im entsprechenden Maßstab am TITK in Spinnversuchen getestet werden kann, um auch auf dieser Seite eine Umsetzbarkeit darzustellen. Mit den Ergebnissen aus diesen Versuchen können dann potenzielle Kunden für die Verwendung des Weizenstrohzellstoffes für die Umsetzung zu Lyocellfasern angesprochen werden.

## 3. Erkenntnisse von Dritten

Uns ist während der Durchführung des Forschungsprojekts kein Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

## 4. Veröffentlichungen

Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse wurden bisher noch nicht veröffentlicht. Am IHW läuft aber eine Promotion, die direkt an das Vorhaben gebunden ist. Die Fertigstellung der Doktorarbeit und damit die Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgt voraussichtlich 2026.

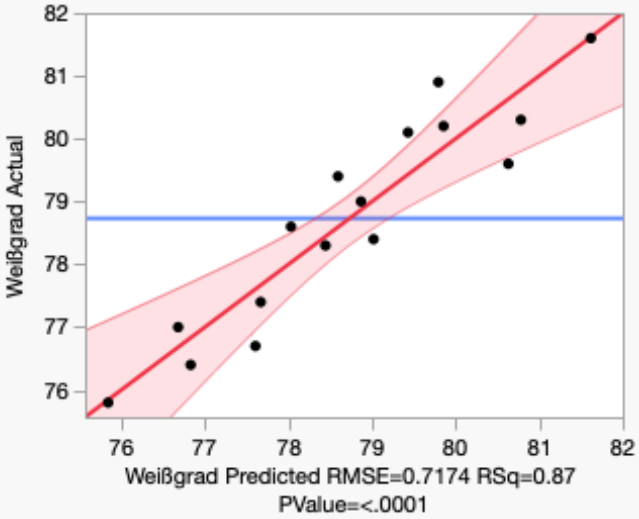
# ANHANG

**Modellgleichungen und statistische Kennwerte zur softwareunterstützten Versuchsplanung (vgl. Tabelle 21 und Abbildung 27):**

## Fit Group

### Response Weißgrad

#### Actual by Predicted Plot




#### Effect Summary

| Source | Logworth | PValue |
|---|---|---|
| H2O2(2.5,4) | 4.110 | 0.00008 |
| Temperatur*Zeit | 3.336 | 0.00046 |
| Zeit(30,60) | 1.726 | 0.01879 ^ |
| Magnesium(0.2,0.5) | 1.403 | 0.03954 |
| Temperatur(70,90)&Excluded | . | . |

#### Parameter Estimates

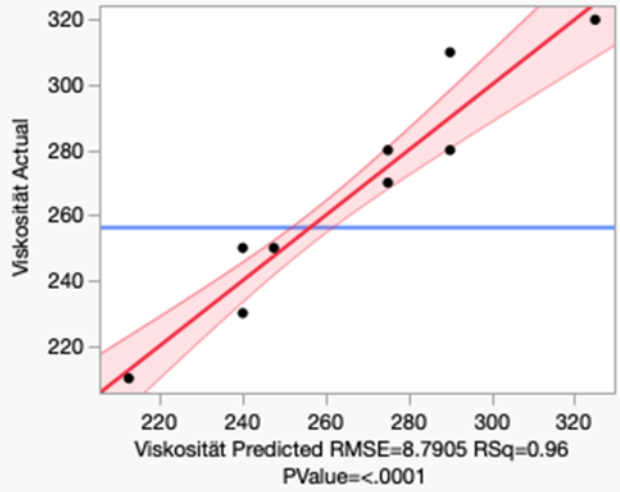
| Term | Estimate | Std Error | t Ratio | Prob>\|t\| |
|---|---|---|---|---|
| Intercept | 78.73125 | 0.179359 | 438.96 | <.0001* |
| Zeit(30,60) | 0.49375 | 0.179359 | 2.75 | 0.0188* |
| Magnesium(0.2,0.5) | -0.41875 | 0.179359 | -2.33 | 0.0395* |
| H2O2(2.5,4) | 1.09375 | 0.179359 | 6.10 | <.0001* |
| Temperatur*Zeit | -0.88125 | 0.179359 | -4.91 | 0.0005* |

#### Effect Tests

| Source | Nparm | DF | Sum of Squares | F Ratio | Prob > F |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur(70,90)&Excluded | 0 | 0 | 0.000000 | . | . |
| Zeit(30,60) | 1 | 1 | 3.900625 | 7.5782 | 0.0188* |
| Magnesium(0.2,0.5) | 1 | 1 | 2.805625 | 5.4508 | 0.0395* |
| H2O2(2.5,4) | 1 | 1 | 19.140625 | 37.1868 | <.0001* |
| Temperatur*Zeit | 1 | 1 | 12.425625 | 24.1407 | 0.0005* |

## Response Viskosität

### Actual by Predicted Plot



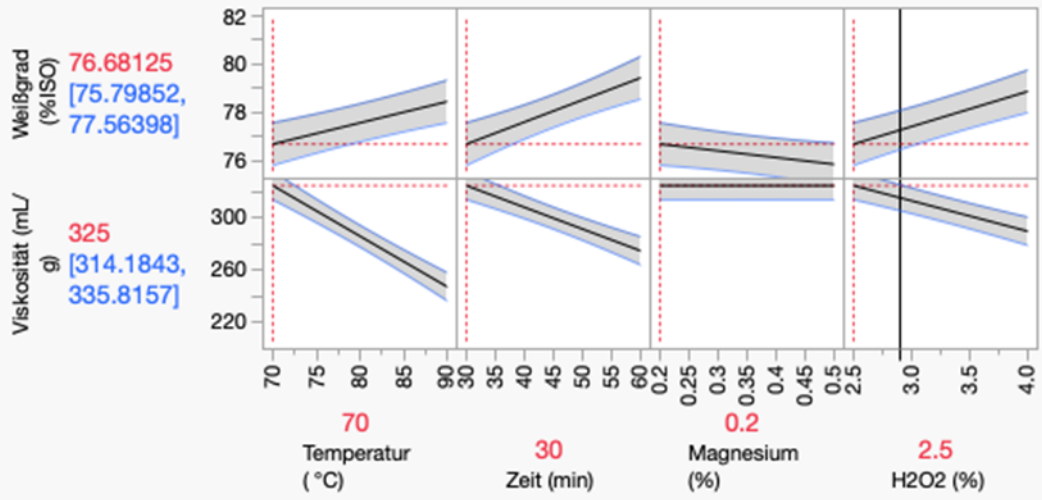

### Effect Summary

| Source | Logworth | PValue |
|---|---|---|
| Temperatur(70,90) | 6.914 | 0.00000 |
| H2O2(2.5,4) | 5.166 | 0.00001 |
| Zeit(30,60) | 3.852 | 0.00014 |
| Temperatur*Zeit | 3.852 | 0.00014 |

### Parameter Estimates

| Term | Estimate | Std Error | t Ratio | Prob>\|t\| | Uncoded Estimate |
|---|---|---|---|---|---|
| Intercept | 256.25 | 2.197623 | 116.60 | <.0001* | 879.58333 |
| Temperatur(70,90) | -26.25 | 2.197623 | -11.94 | <.0001* | -6.375 |
| Zeit(30,60) | -12.5 | 2.197623 | -5.69 | 0.0001* | -7.5 |
| H2O2(2.5,4) | -17.5 | 2.197623 | -7.96 | <.0001* | -23.33333 |
| Temperatur*Zeit | 12.5 | 2.197623 | 5.69 | 0.0001* | 0.0833333 |

### Effect Tests

| Source | Nparm | DF | Sum of Squares | F Ratio | Prob > F |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur(70,90) | 1 | 1 | 11025.000 | 142.6765 | <.0001* |
| Zeit(30,60) | 1 | 1 | 2500.000 | 32.3529 | 0.0001* |
| H2O2(2.5,4) | 1 | 1 | 4900.000 | 63.4118 | <.0001* |
| Temperatur*Zeit | 1 | 1 | 2500.000 | 32.3529 | 0.0001* |

## Prediction Profiler